

---

---

# Untersuchungen zur Synthese von Polymethylmethacrylaten mit lateral angebundenen Chromophoren für langzeitstabile nichtlinear-optische Effekte

---



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

**vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

**Dissertation  
von Dipl.-Ing. Richard Weiss**

Erstgutachter: Prof. Dr. Matthias Rehahn

Zweitgutachter: PD Dr. Stefan Immel

Darmstadt 2018

---



Richard Weiss: Untersuchungen zur Synthese von Polymethylmethacrylaten mit lateral  
angebundenen Chromophoren für langzeitstabile nichtlinear-optische Effekte

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf Tuprints: 2019

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-83665

Tag der mündlichen Prüfung: 14.01.2019

Veröffentlicht unter CC-BY-SA 4.0 International



---

## Danksagung

Ich danke meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Rehahn, dass er mich in seine Arbeitsgruppe aufgenommen und die Möglichkeit gegeben hat, diese Arbeit anzufertigen. Besonders die inspirierenden und motivierenden wissenschaftlichen Diskussionen, aber auch all die nichtfachlichen Gespräche, die nicht weniger interessant waren, haben entscheidend zu dieser Arbeit und einer guten Zeit in der Arbeitsgruppe beigetragen. Ganz herzliche bedanken will ich mich auch für die gründliche Durchsicht dieses Manuskripts.

Dr. Markus Gallei danke ich für die extrem tolle und sehr kollegiale Zeit im Labor, den ständigen, gemeinsamen Kampf die Ordnung aufrecht zu halten sowie all die lustigen Momente. Ich hätte mir keinen besseren Laborpartner vorstellen können.

Dr. Roland Klein, Dr. Jens „Paule“ Langecker und Dr. Markus Gallei danke ich für die vielen fachlichen Diskussionen und Anregungen zu den synthetischen Problemen, die ständig umschifft werden mussten.

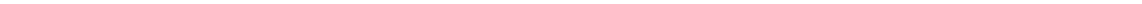
Herrn apl. Prof. Dr. Reinhard Meusinger danke ich für die hilfreichen Diskussionen zur NMR-spektroskopischen Strukturaufklärung und vor allem Herrn Dr. Frank Malz für die intensive Hilfe bei der strukturellen Charakterisierung des Zielmoleküls dieser Arbeit.

Ein spezieller Dank gilt der guten Seele des Arbeitskreises Cornelia Gräfin, die für alles ein offenes Ohr hatte, stets hilfsbereit war und nicht selten ganz neue Sichtweisen ermöglichte.

Serena Nickel und Markus Mazurowski möchte ich für die Unterstützung im Labor danken.

Marion Trautmann danke ich für ihre Hilfe bei der Polymeranalytik.

---



---

## Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	7
2. Theoretischer Hintergrund.....	8
2.1. Einführung in die nichtlineare Optik.....	8
2.2. Polymere mit nichtlinear-optischen Eigenschaften .....	13
3. Zielsetzung .....	16
4. Strategie.....	17
4.1. Gesamtstrategie zum Erreichen des Ziels .....	17
4.1.1. Mischbarkeit von Polymeren.....	19
4.2. Synthesestrategie.....	21
4.2.1. Sonogashira-Hagihara-Kupplung .....	21
4.2.2. Atom Transfer Radical Polymerization ATRP .....	27
5. Synthese.....	29
5.1. Synthese des Modellpolymers .....	30
5.1.1. Synthese der Alkoxydiethinyne .....	30
5.1.2. 4,5-Diethinylphthalonitril .....	34
5.1.3. 4,5-Diethinyl-1,2-difluorbenzol.....	39
5.1.4. Difluor-di-2-ethylhexyloxy-POPE .....	40
5.2. Synthese eines mit PMMA verträglichen NLO-Polymers .....	46
5.2.1. Löslichkeitsvermittlung durch Anbringen von OMMA-Armen mittels <i>grafting from</i> eines ATRP-Starters in der Seitenkette des NLO-Polymers.....	47
5.2.2. Polymeranaloge Umsetzung des NLO-Polymers mittels ATRP-Starters.....	50
5.2.3. Aufbau eines NLO-Polymers über Monomere mit löslichkeitsvermittelnden OMMA-Seitenketten .....	56
6. Zusammenfassung .....	72
7. Ausblick.....	76
8. Experimenteller Teil .....	77
8.1. 4,5-Diiodveratrol .....	78
8.2. 4,5-Bis-(trimethylsilylethynyl)-veratrol .....	78
8.3. 1,2-Bis(2-Ethylhexyl)benzol.....	79
8.4. 1,2-Bis(2-ethylhexyloxy)-4,5-diiodbenzol.....	79
8.5. 1,2-Bis(2-ethylhexyloxy)-4,5-diethinylbenzol.....	80
8.6. 4,5-Diiodphthalimid .....	81
8.7. 4,5-Diiodphthalamid.....	82
8.8. 4,5-Diiodphthalonitril .....	82
8.9. 4,5-Bis((trimethylsilyl)ethynyl)phthalonitril .....	83
8.10. 4,5-Difluor-1,2-diiodbenzol .....	84
8.11. 1,2-Difluor-4,5-bis(2-(trimethylsilyl)ethynyl)benzol .....	84
8.12. 4,5-Diethinyl-1,2-difluorbenzol .....	85
8.13. Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0).....	85
8.14. Difluor-di-2-ethylhexyloxy-POPE .....	86
8.15. 6,6'-(1,2-phenylenbis(oxy))dihexan-1-ol .....	87
8.16. 6,6'-(4,5-diiod-1,2phenylen)bis(oxy)dihexan-1-ol .....	87

---

---

8.17.	6,6'-(4,5-Diiod-1,2-phenylen)bis(oxy)bis(hexan-6,1-diyl)bis(2-brom-2-methylpropanoat.....	88
8.18.	1,2-Bis(hexyloxy)benzol.....	89
8.19.	1,2-Bis(hexyloxy)-4,5-diiodbenzol.....	89
8.20.	(6,6'-(4,5-diiod-1,2-phenylen)bis(oxy)bis(hexan-6,1-diyl))bis(oxy)bis(trimethylsilan) .....	90
8.21.	Di-fluor-di-6-(trimethylsilyloxy)-hexyloxy-POPE.....	91
8.22.	Makromonomer 41 .....	92
8.23.	Di-fluor-di-6-(OMMAoxy)-hexyloxy-POPE .....	93
	Abkürzungsverzeichnis .....	94
	Literaturverzeichnis .....	97

---

---

## 1. Einleitung

---

Die Anforderungen an Bauteile für die Informations- und Telekommunikationstechnologie steigen seit Jahren stetig. In der global vernetzten Welt fallen täglich immer mehr Daten an, die immer schneller verarbeitet und weiter verteilt werden müssen.<sup>1, 2</sup> Dabei rückt das Photon mehr und mehr in den Vordergrund der Forschung, da es in seinen Eigenschaften dem Elektron, durch fehlende Ladung sowie Ruhemasse und - damit verbunden - deutlich geringeren Wechselwirkungen untereinander, weit überlegen ist.<sup>2</sup>

Entsprechend besteht die Vision, vollständig optisch arbeitende Computer zu bauen. Bis zu deren vermutlich in fernerer Zukunft liegenden Realisierung wird es allerdings immer Schnittstellen zwischen der Elektronik und der Optik/Photonik geben.<sup>3</sup> Entsprechend haben sich hier die Forschungsbemühungen in den letzten drei Dekaden deutlich von der reinen Grundlagenforschung hin zur anwendungsorientierten Forschung gewandelt. Bereits in den herkömmlichen, überwiegend elektronisch arbeitenden Informations- und Telekommunikationssystemen werden Daten optisch übertragen. Hierfür wird Laserlicht erzeugt, möglichst verlustfrei mittels entsprechender optischer Leiter übertragen und schließlich durch Photodetektoren in elektrische Signale umgewandelt.<sup>4</sup> Auf dem Weg zu einem deutlich verstärkt auch optisch arbeitenden System rücken zusätzlich die Aufgaben der Be- und Verarbeitung der Daten in den Mittelpunkt der Entwicklungen. Verstärken, Verteilen und vor allem Schalten sind hier Schlüsselkompetenzen elektrooptischer Bauteile.<sup>4</sup>

Ein Kernstück der Forschung zur Erstellung von elektrooptischen Bauteilen ist die nichtlineare Optik (NLO). Mit ihrer Hilfe ist das Schalten, Modulieren und Mischen von Licht unterschiedlicher Frequenzen in beeindruckend hoher Geschwindigkeit möglich.<sup>5</sup> 1961 von PETER FRANKEN<sup>6</sup> als Laborkuriosität entdeckt, bilden heute Materialien mit nichtlinear-optischen Eigenschaften die Basis vieler elektrooptischer Anwendungen wie Phased-Array-Antennen,<sup>7</sup> Satelliten- und Glasfaserkommunikation,<sup>7, 8</sup> Kabelfernsehen,<sup>9</sup> optische Gyroskope,<sup>10</sup> elektronische Gegenmaßnahme Systeme (electronic counter measure, EMC),<sup>10</sup> Backplanes für Hochgeschwindigkeits-Computer,<sup>7, 9, 11</sup> ultraschnelle (100 Gbit/s) Analog-Digital-Konverter,<sup>9</sup> Landminendetektoren,<sup>10</sup> Generierung sowie Detektion ultraschneller elektrischer Felder,<sup>12, 13</sup> und räumliche Modulatoren für Licht (spatial light modulators, SLM).<sup>10</sup> Basis für diese Einsatzgebiete sind elektrooptische Schalter<sup>14</sup> und Modulatoren.<sup>9, 15</sup>

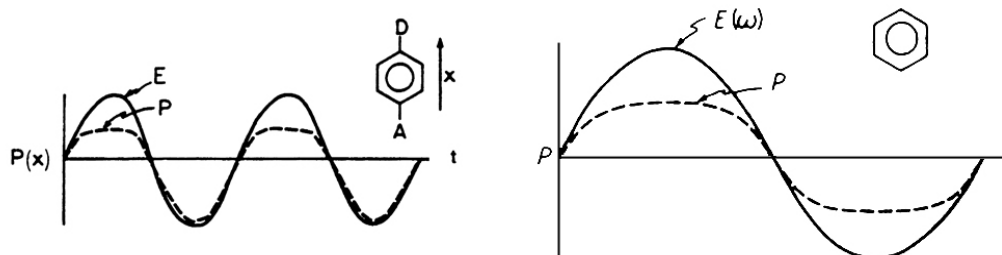
## 2. Theoretischer Hintergrund

### 2.1. Einführung in die nichtlineare Optik

Die nichtlineare Optik befasst sich mit den Wechselwirkungen zwischen elektromagnetischen Feldern und Materie, aus denen neue Felder mit veränderter, Phase, Frequenz, Amplitude oder anderen Ausbreitungscharakteristika resultieren.<sup>16</sup> Wenn Materie und Licht (elektromagnetische Strahlung) miteinander wechselwirken, beginnen die Valenzelektronen zu schwingen. Es kommt zu einer Umverteilung der Elektronen, aus der ein molekulares Dipolmoment resultiert. Bei geringer Intensität des einstrahlenden Lichts ist die Polarisierung proportional zum elektromagnetischen Feld. Das Ergebnis sind die Effekte der linearen Optik, die allgemein bekannt sind. Durch die Entwicklung von Lasern sind jedoch viel höhere Lichtintensitäten und vor allem Kohärenz möglich, die zu einem deutlich komplexeren Verhalten führen: Trifft ein intensiver Laserstrahl auf Materie, verhält sich die Antwortfunktion der Polarisierung nicht mehr proportional zum elektromagnetischen Feld. Die Polarisierung für ein Einzelmolekül muss nun vielmehr durch folgende Reihenentwicklung beschrieben werden:

$$P = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots \quad 2-1$$

Hierbei ist  $P$  die Polarisierung des Moleküls und  $E$  die von außen durch das Laserlicht einwirkende Feldstärke.<sup>16</sup> Der erste Term in der Reihenentwicklung beschreibt die bekannte lineare Polarisierung. Die Koeffizienten sind komplexe Zahlen. Für  $\alpha$  ist der Realteil der Brechungsindex und der Imaginärteil der Absorptionskoeffizient des Moleküls für ein Photon.  $\beta$  ist der Koeffizient des quadratischen Gliedes der Reihenentwicklung,  $\gamma$  der des kubischen. Sie werden als Hyperpolarisierbarkeiten erster beziehungsweise zweiter Ordnung bezeichnet.<sup>16</sup> Die Koeffizienten  $\beta$ ,  $\gamma$ , ... treten grundsätzlich immer auf, sind in der Regel aber außerordentlich klein, weshalb erst die Entwicklung des Lasers dazu führte,



**Abbildung 2-1:** Polarisierung  $P$  als Antwortfunktion auf ein sich änderndes Feld  $E(\omega)$  in einem nichtpunktsymmetrischen Molekül (links)<sup>5</sup> und einem punktsymmetrischen Molekül (rechts).<sup>16</sup>



dass eine nichtlineare Antwortfunktion der Polarisation  $P$  auf das äußere Feld  $E(\omega)$  tatsächlich auch beobachtet werden konnte (Abbildung 2-1).

Für die Effekte, die der Koeffizient  $\beta$  hervorruft, ist nicht nur eine hohe Amplitude des E-Felds wichtig, sondern vor allem, dass das Molekül nicht punktsymmetrisch ist. Dies wird klar, wenn man sich die einzelnen Terme von Gleichung 2-1 näher betrachtet. Wird ein Molekül in ein Feld der Stärke  $+E$  gebracht, folgt für den ersten nichtlinearen Term  $+\beta E^2$ . Wirkt ein Feld der Stärke  $-E$ , folgt ebenfalls der Term  $+\beta E^2$ . In einem punktsymmetrischen Molekül müsste dieser Term jedoch  $-\beta E^2$  betragen. Diesem Widerspruch kann man sich nur entziehen, wenn  $\beta$  in einem punktsymmetrischen Molekül den Wert Null hat. In einem punktsymmetrischen Molekül wäre  $\gamma$  hingegen der erste nichtlineare Term mit einem Wert ungleich Null, da aus  $+E + \gamma E^3$  und aus  $-E - \gamma E^3$  folgt.

$\beta$  ist wie ein Vektor zu betrachten,  $\gamma$  ist eine skalare Größe. Diese Umstände sind für anisotrope Methoden wie der feldinduzierten Frequenzverdopplung (EFISH, electric field induced second-harmonic generation), zur Bestimmung der molekularen Hyperpolarisierbarkeit, von großer Bedeutung.<sup>17</sup>

Die bisherige Beschreibung gilt für ein isoliertes Einzelmolekül. Für den makroskopischen Fall eines Ensembles einer großen Zahl von Molekülen müssen, über diese einfache Reihenentwicklung hinaus, die internen Felder und deren Ausbreitungseigenschaften mitberücksichtigt werden.<sup>16</sup> Bei Anwendung des gleichen Formalismus wie oben führt dies zu Gleichung 2-2:

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots \quad 2-2$$

Die Koeffizienten  $\chi^{(n)}$  sind formal sehr ähnlich den Koeffizienten in 2-1 und werden als Suszeptibilitäten bezeichnet.  $\chi^{(2)}$  ist folglich die erste nichtlineare Suszeptibilität. Effekte, die aus  $\chi^{(2)}$  folgen, werden entsprechend als nichtlinear-optische Effekte 2. Ordnung bezeichnet, solche, die aus  $\chi^{(3)}$  folgen, als nichtlinear-optische Effekte 3. Ordnung und so weiter. In der Regel wird die Reihe nur bis zum dritten Glied entwickelt, da Effekte höherer Ordnung auf Grund der kleinen Koeffizienten praktisch nicht mehr von Bedeutung sind.

Grundlage für die in der Einleitung beschriebenen technischen Entwicklungen sind die nichtlinear-optischen Effekte 2. Ordnung, weshalb  $\chi^{(2)}$  in den Vordergrund der folgenden Beschreibung rückt.  $\chi^{(2)}$  wird auch häufig in der Art

$$\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_3; \omega_2, \omega_1) \quad 2-3$$

geschrieben. Hierbei sind  $i, j$  und  $k$  die Tensormerkmale von  $\chi^{(2)}$ . Sie beziehen sich auf die Koordinatenachsen des Mediums. Da nichtlinear optische Effekte zweiter Ordnung als ein Dreiwellen-Mixing-Prozess visualisiert werden können, bei dem die Wellen durch

**Tabelle 2.1:** Erste nichtlineare Suszeptibilität  $\chi^{(2)}$  für verschiedene Typen wechselwirkender Feldkomponenten, die Bezeichnung ihrer daraus resultierenden Effekte und die damit verbundenen Anwendungen.<sup>16</sup>

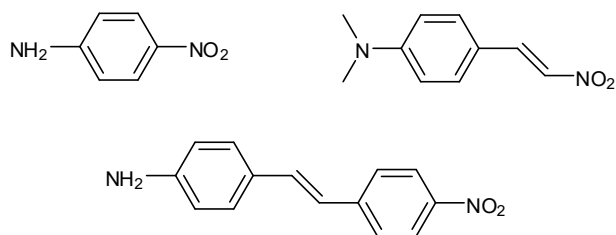
Suszeptilität	Effekt	Anwendung
$\chi^{(2)}(0; \omega, -\omega)$	Optische Gleichrichtung	Hybrides bistabiles Element
$\chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0)$	Elektrooptischer Effekt (Pockels Effekt)	Modulatoren, veränderliche Phasenverschiebung
$\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$	Frequenzverdopplung	Erzeugung von Oberwellen
$\chi^{(2)}(-\omega_0; \omega_a, \omega_b)$	Frequenzvermischung	Parametrischer Verstärker

Vermittlung des nichtlinearen Mediums Energie untereinander austauschen, beschreiben  $\omega_1$  und  $\omega_2$  die Frequenzen der wechselwirkenden Wellen, während  $\omega_3$  die Frequenz des induzierten Felds zeigt.<sup>16, 18</sup> In Tabelle 2.1 sind die unterschiedlichen Effekte und deren Anwendungen für die einzelnen Argumente von  $\chi^{(2)}$  aufgeführt.

In den vergangenen Jahren haben sich mehrere Methoden etabliert, um die NLO-Aktivität einer Probe zu bestimmen. Bei der *Kurtz-Pulvermethode*<sup>19</sup> wird eine pulverförmige Probe mit einem Laser bestrahlt. Zeigt die Probe SHG-Aktivität (second harmonic generation), wird das emittierte Licht der ersten Oberwelle fokussiert und dessen Intensität mit einer Referenzsubstanz wie Quarz verglichen. Vorteil dieser Methode ist, dass kein Einkristall gezüchtet werden muss. Nachteil ist jedoch, dass die Teilchengröße sowie die Probenpräparation einen großen Einfluss auf die NLO-Effekte haben. Diese Methode wird daher zumeist nur verwendet, um Tendenzen der NLO-Aktivität bestimmen zu können.

Bei der *feldinduzierten Frequenzverdopplung (EFISH, electric field induced second-harmonic generation)* wird die gasförmige, flüssige oder gelöste Probe in einem Gleichspannungsfeld entlang ihrer Dipolmomente ausgerichtet und ebenfalls mit einem Laser bestrahlt.<sup>17</sup> Bei diesem Verfahren entsteht aus drei Wellen eine Oberwelle. Das bedeutet, dass die feldinduzierte Frequenzverdopplung auf einem nicht-linear-optischen Effekt 3. Ordnung beruht. Über THG-Messungen (third harmonic generation) kann man  $\gamma$  bestimmen, mit dessen Hilfe auf mathematischem Weg  $\beta$  bestimmt wird.<sup>20</sup>

Aus der *Hyper-Raylight-Streuung (HRS, hyper-raylight scattering)*<sup>21</sup> erhält man die Werte für  $\beta$  im Gegensatz zur EFISH-Methode ohne Umwege über  $\gamma$ . Hierbei nutzt man das Streulicht eines gepulsten Nd:YAG-Laser, um über einen „gated integrator“  $\beta$  direkt bestimmen zu können.



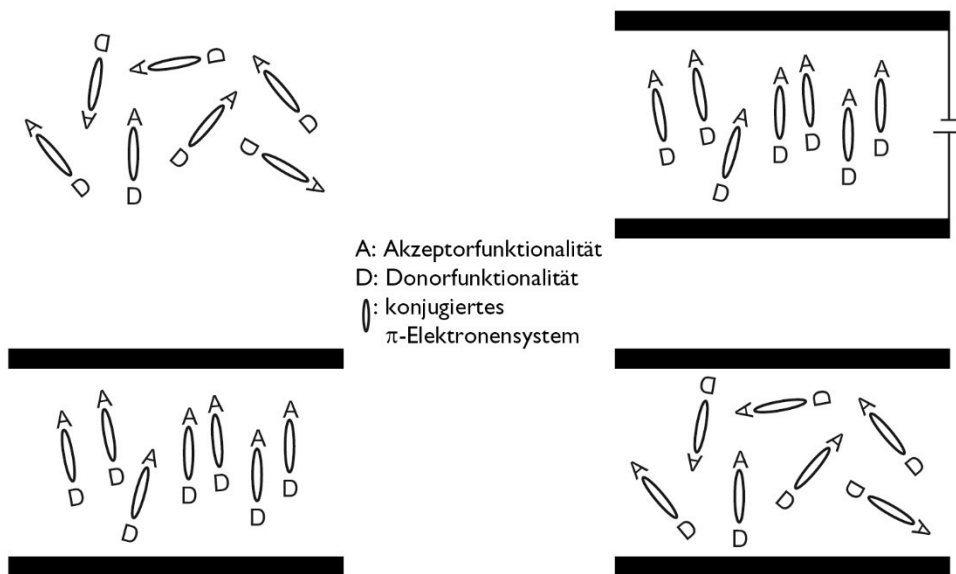
**Abbildung 2-2:** Die ersten Vertreter organischer NLO Materialien waren donor-akzeptor-substituierte Benzol- und Stilben-Derivate.

Zur Bestimmung von  $\gamma$  bedient man sich üblicherweise der *Erzeugung der zweiten Oberwelle (THG)*<sup>22</sup> oder des *entarteten Vier-Wellen-Mischens (DFWM, degenerate four wave mixing)*.<sup>23</sup>

Die Palette an Substanzen mit messbar nichtlinear-optischen Eigenschaften ist riesig. Die ersten Materialien, an denen das beobachtet werden konnte, waren anorganische Kristalle (Quarz, LiNbO<sub>3</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sup>24, 25</sup>. Auf diese folgte eine Reihe von anorganischen Halbleitern (GaAs, InSb). Sie alle sind gut untersucht, kommerzialisiert und finden in verschiedenen elektrooptischen Bauteilen als Modulatoren und Schalter Anwendung. Die anorganischen Materialien mit NLO-Eigenschaften weisen jedoch eine Vielzahl von Problemen auf. Sie sind teuer in der Herstellung und absorbieren stark im sichtbaren Bereich. Weiterhin schließen sich gute NLO-Eigenschaften und niedrige Reaktionszeiten gegenseitig aus und die optische Qualität ist meist schlecht.

Bereits wenige Jahre nach der Entdeckung der anorganischen NLO-Materialien wurden auch erste organische NLO-Materialien entwickelt. Sie verfügen gleichermaßen über kurze Schaltzeiten sowie ausgeprägte NLO-Effekte. Darüber hinaus sind sie nicht nur einfach und kostengünstig herzustellen. Vielmehr sind durch die vielen Synthesvariationen Moleküle „nach Maß“ möglich<sup>26, 27, 28</sup>.

Die ersten organischen NLO-Materialien waren donor-akzeptor-substituierte Benzol- und Stilben-Derivate wie *p*-Nitroanilin (Abbildung 2-2)<sup>29, 30</sup>. Inzwischen gibt es eine große Vielfalt an organischen Verbindungen, die NLO-Effekte zeigen, wobei das größte Interesse auf den konjugierten push-pull-Systemen liegt<sup>20, 31, 32</sup>. KANIS *et. al.* haben ausführlich zusammengestellt, welche Auswirkungen das Moleküldesign auf die NLO-Effekte hat<sup>33</sup>. Zusammenfassend ist zu sagen, dass eine Verlängerung des konjugierten  $\pi$ -Elektronensystems bis zu einem gewissen Maß eine systematische Erhöhung der Hyperpolarisierbarkeit zweiter Ordnung verursacht. Konkret liegt hier eine logarithmische Abhängigkeit vor. Um den „Ladungstransfer“ zwischen Donor- und Akzeptorgruppe optimal zu nutzen, sollten diese in aromatischen Systemen möglichst in einer *para*-Position zueinander angeordnet sein. Ideale Akzeptoren sind funktionelle Gruppen mit guten  $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaften. Auch starke  $\sigma$ -Akzeptoren wie Fluor - so genannte induktiven Akzeptoren - sind ebenfalls als Substituenten gut geeignet, wenn sie mehrfach vorkommen.



**Abbildung 2-3:** Vorgang des Polens von NLO-Chromophoren in einem Gast-Wirt-System.

Neben all ihren Vorteilen haben organische NLO-Materialien aber ihrerseits auch Nachteile. Wie bereits erwähnt, ist es für Materialien mit NLO-Effekten zweiter Ordnung unumgänglich, dass keine Punktsymmetrie vorliegt. Dies ist bei einem konjugierten push-pull-Molekül intrinsisch gegeben. Da aber bei der makroskopischen Hyperpolarisierbarkeit immer alle internen Felder eines Ensembles von Molekülen betrachtet werden müssen, ist klar, dass die NLO-Chromophore möglichst unidirektional ausgerichtet sein müssen, da sich sonst die NLO-Effekte ausmitteln.

Die einfachste und gängigste Methode für so eine Ausrichtung, ist die Erzeugung eines gepolten Gast-Wirt-Systems, in dem Matrix und Chromophor chemisch nicht miteinander verbunden sind. Hierbei wird das NLO-Medium in einer Polymermatrix aus zum Beispiel Polymethylmethacrylat (PMMA) oder Polycarbonat (PC) molekulardispers gelöst. Danach werden die Chromophore oberhalb der Glasstemperatur  $T_G$  des Polymers in einem statischen elektrischen Feld gepolt<sup>34, 35</sup>. Praktisch werden dazu das Wirtspolymer und die Gastverbindung (NLO-Chromophor) gemeinsam in einem relativ leicht siedenden Lösungsmittel, meistens Chloroform, gelöst und mittels Spincoating auf ein Substrat aufgetragen. Die Chromophore sind in dem, nach Abdampfen des Solvens, entstandenen Film, wie in Abbildung 2-3 oben links gezeigt, zunächst statistisch orientiert. Dieser Film wird nun über die Glasstemperatur des Wirtspolymers erwärmt und eine Spannung von mehreren tausend Volt an die Elektroden gelegt, die in einem Abstand von wenigen Millimetern angebracht sind.<sup>36</sup> Die Chromophore richten sich im so entstehenden elektrischen Feld aus (Abbildung 2-3 oben rechts). Nach etwa einer Stunde lässt man das gepolte Gast-Wirt-System auf Zimmertemperatur – und damit weit unter  $T_g$  – abkühlen und schaltet

---

danach das angelegte Feld ab. Die Chromophore bleiben auf Grund der jetzt vorliegenden glasigen Erstarrung der Polymermatrix orientiert (Abbildung 2-3 links unten). Allerdings treten auch bei Temperaturen weit unter  $T_G$  der Matrix zwei Relaxationsprozesse auf, die ihrerseits binnen Stunden wieder für eine statistische Orientierungsverteilung der NLO-Chromophore sorgen (Abbildung 2-3 unten rechts)<sup>37</sup>. Zum einem fließt – wenn auch sehr langsam – das glasig erstarrte Wirtspolymer auch weit unterhalb von  $T_G$ , was zu lokalen Bewegungen von Polymersegmenten und damit Umorientierungen der NLO-Chromophore führt. Hierdurch geht die unidirektionale Orientierung der NLO-Chromophore langsam verloren. Man spricht hierbei von  $\alpha$ -Relaxation. Zum anderen ist die gepolte Orientierung gegenüber dem thermodynamisch stabilen Zustand, der vollkommen zufälligen Anordnung, kinetisch labil. Die NLO-Chromophore verteilen sich daher binnen weniger Stunden bis Tage über rotationsdiffusive Prozesse wieder statistisch hinsichtlich ihrer Orientierung. Man spricht hierbei von  $\beta$ -Relaxation<sup>38</sup>. Ein darüberhinausgehendes Problem ist oft die Phasenseparation zwischen Matrix und Gelöstem, die zu größeren Aggregaten der NLO-Chromophore führt. An diesen wird das Laserlicht gestreut und die gewünschten NLO-Effekte können somit nicht mehr erzielt werden.

Ein alternativer Ansatz zu gepolten Gast-Wirt-Systemen sind azentrische Langmuir-Blodgett-Filme. Hier ist die Qualität der Chromophorenausrichtung deutlich höher und die Filmdicke besser zu kontrollieren. Probleme bereiten jedoch die Ordnung des Schichtaufbaus und eine ausgeprägte Bildung von Mikrodomänen. Außerdem besitzen die Filme eine geringere Stabilität und die Chromophorenausrichtung eine niedrigere Lebensdauer als die gepolten Gast-Wirt-Systeme<sup>39, 40</sup>.

Der inzwischen bedeutendste Ansatz, um die guten NLO-Effekte 2. Ordnung konjugierter push-pull-Systeme mit langen Relaxationszeiten zu versehen, ist die Kombination der synthetischen organischen Chemie mit dem weiten Feld der Polymerchemie, was im folgenden Abschnitt behandelt wird.

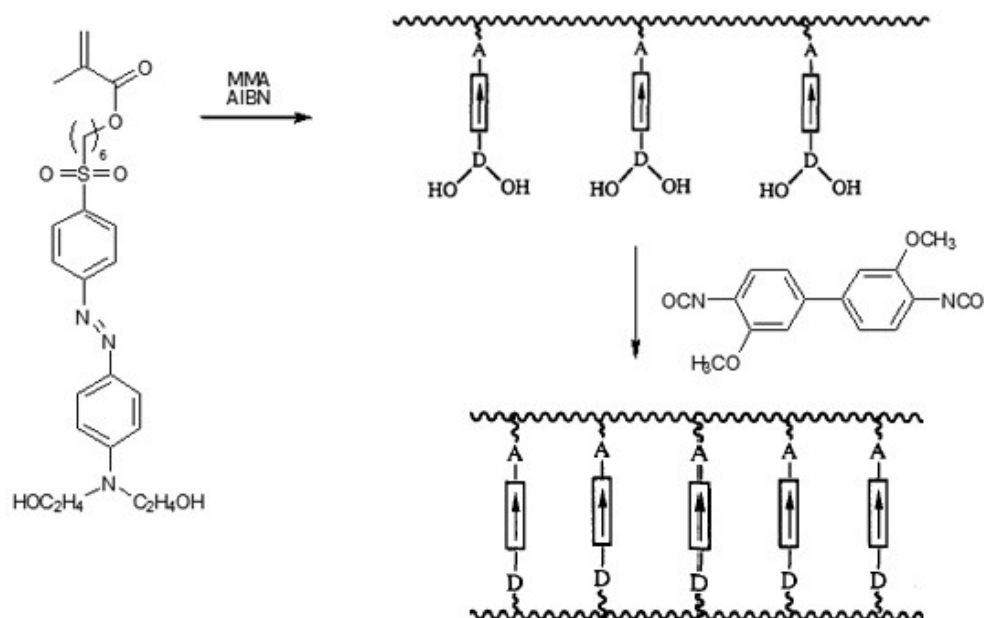
## 2.2. Polymere mit nichtlinear-optischen Eigenschaften

Da bei vielen Gast-Wirt-Systemen eine Chromophorenkonzentration von wenigen Mol-% bereits zu einer Phasenseparation und damit zu einer streuenden Matrix führt, musste ein Weg gefunden werden, der dies bis hin zu den praxistauglichen höheren Konzentrationen zu verhindern erlaubt. Ein erster Schritt bestand darin, die zuvor im Polymer lediglich molekular gelösten beziehungsweise dispergierten push-pull-Systeme lateral an die Polymer-Hauptketten kovalent zu binden. Hierdurch kann die Chromophorendichte enorm erhöht werden, ohne dass es zwangsläufig zu Entmischungen kommt.<sup>41, 42</sup> Untersuchungen von MARKS *et. al.* haben ergeben, dass die  $T_G$  des polymeren Rückgrats sehr entscheidend für die Langlebigkeit des gepolten NLO-Polymers ist.<sup>43</sup> Je höher  $T_G$  ist, desto geringer fallen die Relaxationsprozesse aus. Hierzu wurde Poly(*p*-hydroxystyrol) ( $T_G=105^\circ\text{C}$ )

mit tosyliertem *N*-(4-nitrophenyl)-*S*-prolinol derivatisiert, Filme erstellt, die Chromophore gepolt und die Langlebigkeit der NLO-Aktivität gemessen. Die Filme verloren nach einigen hundert Stunden den größten Teil ihrer Aktivität.<sup>43, 44</sup> Zum Vergleich wurden die Untersuchungen mit einem Polyphenylether ( $T_G=205-210^\circ\text{C}$ ) auf Basis eines derivatisierten Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylenoxids) wiederholt. Die Stabilität der NLO-Aktivität erhöhte sich hierdurch um etwa 50%<sup>45</sup>.

Die Idee, die Chromophore lateral an die Hauptkette anzuhängen, wurde später dahingehend erweitert, sie sogar als integralen Bestandteil in die Polymerhauptketten einzubauen. So sollte die Relaxationsdynamik der gepolten Chromophore zusätzlich verlangsamt werden. Erste Versuche, in denen die chromophorhaltigen Monomere in der Kette streng Kopf-Schwanz-verknüpft wurden, ergaben zwar maximale makroskopische Dipolmomente aber auch oft unlösliche, nicht zu Filmen verarbeitbare Polymere. In jedem Falle brachte das Polen dieser Polymere aber erhebliche Probleme mit sich. Auf Grund der strengen Kopf-Schwanz-Verknüpfungen resultierten kettensteife NLO-Polymere, die über ihre gesamte Länge umorientiert werden mussten und dadurch eine sehr langsame Orientierungskinetik zeigten<sup>46, 47</sup>. DALTON und STEIER *et. al.* verfolgten hier ein Konzept, in dem die Chromophore im Polymer zufällig angeordnet und durch Spacer voneinander getrennt waren. Hierdurch wurde das Polen vereinfacht, da nur noch einzelne Kettensegmente umorientiert werden mussten<sup>48</sup>.

Der bedeutendste Ansatz, um Polymere mit langzeitstabilen NLO-Effekten 2. Ordnung zu synthetisieren, ist die Chromophore, die an dem Polymer gebunden sind, zuerst zu polen



**Abbildung 2-4:** NLO-Polymer mit Chromophoren in der Seitenkette über die abschließend quervernetzt wird<sup>52</sup>

---

und anschließend das Polymer (gegebenenfalls auch über den Chromophor selbst) zu vernetzen. Prinzipiell eignen sich für die Vernetzung kovalente und Wasserstoffbrückenbindungen. Hier haben MARKS *et. al.* mit Modifikationen der schon besprochenen funktionalisierten Polystyrole umfassende Untersuchungen vorgenommen. Mit den Systemen, die über Wasserstoffbrückenbindungen vernetzt wurden, erhielt man auch noch nach 60 Tagen gute NLO-Aktivitäten<sup>49</sup>. Die kovalent vernetzten Systeme ergaben sogar noch nach ca. 100 Tagen gute Werte<sup>44, 50</sup>.

DALTON und STEIER *et. al.* entwickelten zwei interessante Konzepte zur kovalenten Vernetzung: Zum einem wurden die NLO-Chromophore in den Seitenketten angebunden, während sich in der Hauptkette Einheiten für die spätere Quervernetzung befanden. Dies konnte zum Beispiel ein Diacetylen sein, das sowohl thermisch als auch photovernetzbar ist<sup>51</sup>. Zum anderen wurden disubstituierte NLO-Chromophore verwendet. Die Akzeptor-seite war mit Methylacrylat terminiert und wurde mit MMA unter Initiierung von Azobis-(isobutyronitril) (AIBN) copolymerisiert. Das resultierende Copolymer glich dementsprechend einem üblichen NLO-Polymer mit lateral angebundenen Chromophoren. Die Donorseite war hier jedoch zusätzlich mit je zwei Alkoholfunktionalitäten versehen. Dieses Copolymer wurde zusammen mit einem Diisocyanat über Spincoating zu einem Film verarbeitet, rasch gepolt und abschließend thermisch vernetzt, sodass eine Struktur wie in **Abbildung 2-4** erhalten wurde<sup>52</sup>.

Prinzipiell ist festzuhalten, dass die Stabilität der Polung im NLO-Polymer mit  $T_G$  sowie dem Vernetzungsgrad zunimmt. Eine hohe  $T_G$  erschwert wiederum das Polen bei sterisch anspruchsvollen Chromophoren und ein hoher Vernetzungsgrad verhindert auf Grund von fehlender Löslichkeit das Weiterverarbeiten des Materials. Das NLO-Polymer muss hier direkt nach der Synthese in seine finale Form gebracht und gepolt werden.



---

### 3. Zielsetzung

---

Wie im Kapitel 2.2 ausgeführt wurde, behalten Polymere, die nach der Polung der an ihnen angebundenen Chromophore vernetzt werden, ihre NLO-Eigenschaften verglichen mit allen anderen Stabilisierungsstrategien am längsten. Dies hat allerdings zur Folge, dass alle diese Materialien zügig nach der Synthese in ihre finale Form gebracht, gepolt und vernetzt werden müssen. Wünschenswert wären alternativ aber auch Materialien, die synthetisiert, gelagert, verkauft und vom Kunden zu einem beliebigen Zeitpunkt im gewünschten elektrooptischen Bauteil verwendet werden können. Auch wissenschaftlich wären solche Materialien von enormer Bedeutung, da viele grundsätzliche Aspekte mit ihnen beleuchtet werden könnten. Aus diesem Grund sollten in der vorliegenden Dissertationsarbeit explizit keine NLO-Materialien synthetisiert werden, in welchen die gepolten Chromophore durch eine abschließende Vernetzung fixiert werden. Es sollte stattdessen im Prinzip das Konzept des molekular gelösten NLO-Chromophors erweitert werden. Wie bereits etabliert, sollte der Chromophor auf Basis eines Donor-Akzeptor-substituierten  $\pi$ -Elektronensystems funktionieren, der abschließend gepolt werden muss. Um nicht in die gleichen Schwierigkeiten zu laufen wie bereits viele Forschungsprojekte zuvor, galt es nun aber, zwei elementare Probleme zu lösen. Zunächst sollte sich die besonderen Gesetzmäßigkeiten und Möglichkeiten der makromolekularen Chemie zu Nutze gemacht werden, um einen NLO-Chromophor zu entwickeln, der eine möglichst weitgehend minimierte  $\beta$ -Relaxation zeigt. Der Gedankengang dabei war wie folgt: Je größer ein solcher Chromophor ist, desto geringer ist seine Mobilität in einer begrenzt flexiblen Matrix, wie sie zum Beispiel durch ein anderes Polymer gegeben sein kann. Allerdings wird bei einer Mischung (Blend) zweier polymerer Komponenten die Wahrscheinlichkeit groß, dass eine Unmischbarkeit zwischen polymerer Matrix und polymerem Chromophor eintritt. Diese Unmischbarkeit würde zur Phasenseparation, Domänenbildung und im Ergebnis makroskopisch zu einer Eintrübung des resultierenden Blendmaterials führen. Ein solches Material wäre für NLO-Anwendungen nicht brauchbar. Daher musste in einem zweiten Schritt ein Konzept entwickelt werden, das den makromolekularen Chromophor so modifiziert, dass er mit dem Wirtspolymer verträglich wird, sich darin also thermodynamisch löst. In diesem Fall würde das Material transparent bleiben und seinen Zweck erfüllen können. Eine Materialkombination zu entwickeln, die dieses Konzept in die Praxis umzusetzen erlauben könnte, war das vorrangige Ziel dieser Arbeit.



---

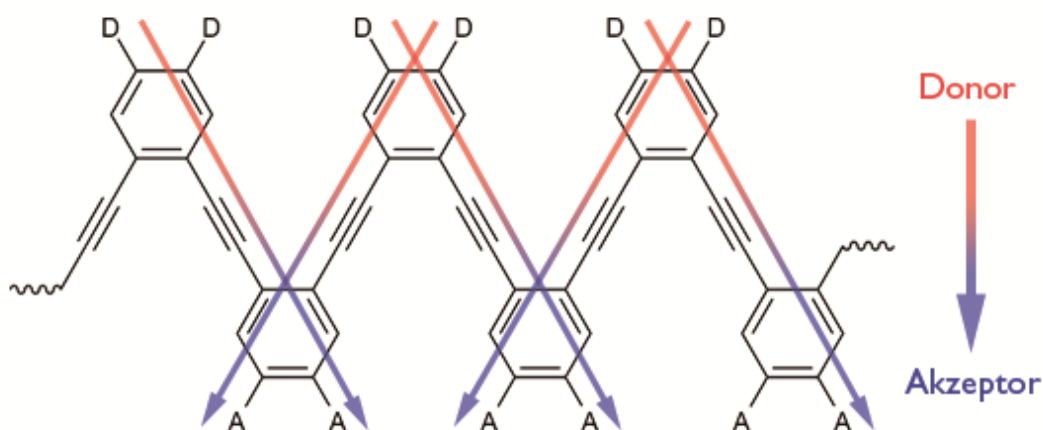
## 4. Strategie

---

### 4.1. Gesamtstrategie zum Erreichen des Ziels

Im Gegensatz zu den heute bekannten, zumeist niedermolekularen Chromophoren soll es sich bei den im Rahmen dieser Arbeit angestrebten Chromophoren selbst um Polymere handeln, zumindest aber um größere Oligomere. Die Annahme bei dieser Strategie zu langzeitbeständigen NLO-Materialien ist es, dass solche größeren Chromophore, wenn sie als gelöste Komponente in der Matrix eines anderen Polymers eingebettet sind, eine sehr geringe Mobilität aufweisen und damit eine gegenüber Bekanntem deutlich verlangsamte  $\beta$ -Relaxation. Nun stellt sich die Frage, wie ein solcher oligomerer oder gar polymerer NLO-Chromophor am besten aufgebaut sein sollte. Eine ganze Reihe von Aspekten gilt es dabei zu berücksichtigen.

Im ersten Ansatz könnte man sich vorstellen, ein hauptketten-konjugiertes Polymer zu entwickeln, das als Endgruppen einmal einen Donor und einmal eine Akzeptorgruppe enthält. Hier ist allerdings zu berücksichtigen, dass einer solchen „einfachen“ Verlängerung des konjugierten  $\pi$ -Elektronensystems in Form einer Polymerkette zwischen Donor und Akzeptor auf Grund einer stets sehr begrenzten effektiven Konjugationslänge enge Grenzen gesetzt sind. Daher scheint es günstiger, das angestrebte „Einfrieren“ der  $\beta$ -Relaxation stattdessen durch vielfaches Aneinanderreihen kleinerer NLO-Chromophore zu einem Makromolekül zu erreichen. Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden verschiedene Realisierungsmöglichkeiten dieses Grundkonzeptes getestet. Die größten Fortschritte waren auf der Basis eines Oligo-(*o*-phenylenethinylen) (OOPE) Rückgrates



**Abbildung 4-1:** Schematische Darstellung des Zielmoleküls. Durch die *ortho*-Verknüpfung können die einzelnen Dipolmomente nicht parallel angeordnet werden. In der Summe resultiert jedoch ein polbares, makroskopisches Dipolmoment.

---

erzielt worden, weshalb hier vorrangig auf diese Studien eingegangen werden soll. In dem angestrebten Polymer sollten die 4,5-Positionen der Phenyleinheiten jeweils abwechselnd entweder mit zwei elektronenziehenden oder zwei elektronenschiebenden Gruppen substituiert sein.

Auch wenn sich die Dipolmomente der „einzelnen“ Chromophore einer solchen Polymerkette nicht ideal parallel ausrichten lassen, wird doch erwartet, dass bei geeigneter Polung ein makroskopisches Dipolmoment resultiert (Abbildung 4-1).

1993 berichteten GRUBBS *et. al.* erstmalig von der Synthese offenkettiger OOPE und deren Charakterisierung<sup>53</sup>. Röntgenographische Untersuchungen ergaben, dass derartige Oligomere ab einer Größe von 5 Phenyleinheiten in der Lage sind, helikale Konformationen auszubilden. DSC-Messungen haben andererseits ergeben, dass - je nach Polymerisationsgrad - zwischen 80°C und 120°C ein Übergang zwischen helikaler und Zick-Zack-Konformation stattfindet. NICOUD *et. al.* haben herausgefunden, dass bei einem OOPE mit 5 Phenylringen, das auf der einen Seite Nitro- und auf der anderen Seite Dimethylamino-terminiert ist, die Differenz zwischen helikaler und Zick-Zack-Konformation gerade einmal 1 kcal/mol beträgt<sup>54</sup>. Dieser Umstand sollte sich im Rahmen dieser Arbeit bewusst zunutze gemacht werden: Zu große und kettensteife Moleküle würden sich, wenn überhaupt, nur sehr schwer polen lassen.<sup>55</sup> Daher ist eine gewisse Kettenbeweglichkeit notwendige Voraussetzung für das hier zu verfolgende Konzept. Andererseits dürfen auch keine hoch flexiblen Moleküle verwendet werden, da diese eine sehr kurze Relaxation bedingen würden.

Seitens der Wahl der zu verwendenden Polymermatrices fiel die Wahl auf PMMA. Dieses bringt die nötige thermische Stabilität mit, weiterhin geringe optische Absorption und gute Löslichkeit in für das Spincoating geeigneten Lösungsmitteln. Betrachtet man die Glasübergangstemperatur von PMMA, so zählt dieses mit seinen moderaten 110°C sicher nicht zum Besten, was man sich vorstellen könnte, um eine langlebige Polung zu gewährleisten. Allerdings ist PMMA ein Polymer mit vergleichsweise geringer Dielektrizitätskonstante, was dem Polen zu Gute kommt: Eine hohe Dielektrizitätskonstante des Matrixpolymers würde die Gastverbindung vor dem Polungsfeld abschirmen, was die Polung der makromolekularen Chromophore, die auf Grund des sterischen Anspruchs ohnehin schon als sehr langsam anzunehmen ist, zusätzlich erschweren würde<sup>56</sup>.

Hinzu kommt, dass - wie in der Zielsetzung der Arbeit bereits kurz angedeutet - ein makromolekularer Chromophor wie in Abbildung 4-1 gezeigt eher nicht im Wirtspolymer PMMA löslich sein wird. Für PMMA kann man jedoch Strategien entwickeln, wie diese Problematik zu überwinden sein könnte. Um diese zu verstehen, und um zu konkretisieren, was man tun kann, um doch eine homogene Mischung aus Gast und Wirt zu erzeugen, wird im Folgenden näher auf die grundlegenden Aspekte der Mischbarkeit von Polymeren eingegangen.

---

#### 4.1.1. Mischbarkeit von Polymeren

Wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, ist es heute gängig, ein NLO-aktives Material in einer polymeren Matrix zu lösen und darin in orientierter Form „einzufrieren“. Hierauf aufbauend und die bestehenden Konzepte erweiternd, war es Ziel dieser Arbeit, neue NLO-Chromophore zu synthetisieren, die ihrerseits Polymere sind. Daher ist es erforderlich, an dieser Stelle in etwas größerem Detail auf die Gesetzmäßigkeiten einzugehen, die die Mischbarkeit verschiedener Polymerer bestimmen.

Das thermodynamisch getriebene Mischen oder auch Entmischen zweier Stoffe resultiert grundsätzlich aus dem entsprechenden Zusammenspiel von Mischungsenthalpie  $\Delta H_{Mix}$ , Mischungsentropie  $\Delta S_{Mix}$ , der freien Mischungsenthalpie  $\Delta G_{Mix}$  und der Temperatur  $T$ . Diese hängen grundlegend über Gleichung 4-1 zusammen:

$$\Delta G_{Mix} = \Delta H_{Mix} - T\Delta S_{Mix} < 0 \quad 4-1$$

Für die Mischungsentropie zweier beliebiger Stoffe A und B gilt folgender Zusammenhang:

$$\Delta S_{Mix} = -k_B [n_A \ln x_A + n_B \ln x_B] \quad 4-2$$

Hierbei sind  $k_B$  die BOLTZMANN-Konstante,  $n$  die Stoffmenge und  $x$  der Molenbruch. FLORY und HUGGINS<sup>57, 58, 59</sup> haben diese Betrachtung der Mischungsentropie für den Fall erweitert, dass es sich bei den beiden Mischungskomponenten um Polymere handelt. Hieraus entstand Gleichung 4-3:

$$\Delta S_{Mix} = -R \left[ \frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B \right] \quad 4-3$$

Hierbei sind  $\phi_A$  und  $\phi_B$  die Volumenbrüche und  $N_A$  sowie  $N_B$  die Polymerisationsgrade der Polymere A und B. Diese Gleichung gilt auch im Falle einer Polymerlösung mit  $\phi_A$  oder  $\phi_B=1$ .

Während bei niedermolekularen Verbindungen hauptsächlich der Entropiegewinn für eine thermodynamisch stabile Mischung verantwortlich ist, fällt der Entropieterm bei Polymeren auf Grund des Polymerisationsgrades im Nenner des Ausdrucks kaum noch ins Gewicht. Für die Mischbarkeit von Polymeren entscheidend ist somit die Betrachtung der Enthalpie. Deren Beschreibung geht auf das von FLORY und HUGGINS eingeführte Gittermodell zurück:

$$\Delta H_{Mix} = RT\phi_A\phi_B\chi_{AB} \quad 4-4$$

Hierbei ist  $\chi_{AB}$  der nach FLORY und HUGGINS benannte Wechselwirkungsparameter, der maßgeblich durch die Wechselwirkungsenergien  $\varepsilon$  der beteiligten Polymere (bzw. ihrer Kettensegmente) bestimmt wird. Er ist definiert durch:

$$\chi_{AB} = \frac{Z}{k_B T} \left[ \varepsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) \right] \quad 4-5$$

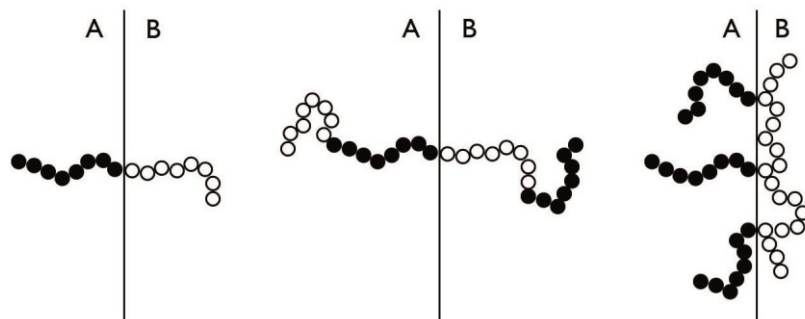
$Z$  ist hierbei die Anzahl der dem betrachteten Polymerbaustein unmittelbar benachbart angeordneten Gitterzellen,  $\varepsilon_{AB}$  ist die Wechselwirkungsenergie zwischen den Kettenbausteinen zweier benachbarter Segmente der chemisch unterschiedlichen Polymeren und  $\varepsilon_{AA}$  sowie  $\varepsilon_{BB}$  die Wechselwirkungsenergien zwischen zwei chemisch identischen Segmenten der Polymersorte A oder B. Das können Segmente der gleichen Kette oder auch einer anderen sein.

Nimmt  $\chi_{AB}$  einen positiven Wert an, bedeutet das, dass arteigene Segmente in der direkten Umgebung bevorzugt werden. Es kommt dann meist zu einer Entmischung der verschiedenen Komponenten. Nimmt  $\chi_{AB}$  hingegen negative Werte an, ist jeweils das artfremde Segment in der Nachbarschaft bevorzugt und die beiden Polymere mischen sich. Da bei den meisten Polymerkombinationen abstoßende Dispersionskräfte die entscheidende energetische Wechselwirkung darstellen, ist  $\chi_{AB}$  in der Regel positiv und die Polymere bereits ab recht kurzen Kettenlängen  $N$  daher nicht miteinander mischbar.<sup>60</sup>

Setzt man nun Gleichung 4-3 und 4-4 in Gleichung 4-1 ein, erhält man die FLORY-HUGGINS-Gleichung zur allgemeinen Beschreibung der freien Mischenthalpie von Polymermischungen.<sup>61</sup>

$$\frac{\Delta G_{Mix}}{RT} = \frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B + \phi_A \phi_B \chi \quad 4-6$$

Ist es auf Grund der angestrebten Eigenschaftskombinationen notwendig, verschiedene Polymere mit positiven  $\chi_{AB}$  miteinander zu mischen (zu blenden), ist es möglich, dies in gewissen Grenzen über den Einsatz von so genannten Phasenvermittlern zu realisieren.<sup>62</sup> Bei Phasenvermittlern handelt es sich in der Regel um Block- oder Pfropfcopolymere, die den thermodynamisch unverträglichen Systemen zugeführt werden. Sie bestehen aus mindestens 2 Segmenten, von denen jeweils eins in eine der beiden polymeren Phasen A



**Abbildung 4-2:** Phasenvermittler aus Diblockcopolymeren (links), segmentierten Copolymeren (Mitte) und Pfropfcopolymeren (rechts) an den Phasengrenzflächen der Polymere A und B.

● = A-Grundbaustein, ○ = B-Grundbaustein.

und B eindringen kann, das heißt mit dieser im thermodynamischen Sinne verträglich ist (Abbildung 4-2).<sup>62</sup> Der einfachste und am besten untersuchte Weg, diese Mischbarkeit zu erreichen ist, dem Blend aus A und B ein Diblockcopolymer  $A_n-B_m$  hinzuzufügen, das aus Blöcken gebildet wird, die mit den Polymeren der Phasen A und B identisch ist.<sup>63</sup> Für die vorliegende Arbeit sollte das Wirkprinzip der so arbeitenden Phasenvermittler mitgegeben werden, allerdings implementiert in dem NLO-Chromophor: Dieser sollte als Blockpolymerstruktur aus zum einen dem funktionalen Chromophor und andererseits angeordneten PMMA-Armen aufgebaut sein, die die Verträglichkeit herzustellen hatten. Das Verfolgen dieser Strategie macht das Zufügen eines Phasenvermittlers überflüssig, weil das Zielmolekül hierfür bereits alle Eigenschaften mitbringt.

## 4.2. Synthesestrategie

Das in Abbildung 4-1 schematisch dargestellte Oligo-(*o*-phenylenethinylen) verfügt theoretisch über alle Merkmale, die ein Chromophor mit guten NLO-Eigenschaften und wenig ausgeprägter  $\beta$ -Relaxation haben muss: Die Donor- und Akzeptorgruppen sind über ein längeres konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem miteinander verbunden, die bei entsprechender Kettenkonformation zu einem makroskopischen Dipolmoment führen können. Andererseits minimiert der sterische Anspruch dieses Oligo-(*o*-phenylenethinylen) die  $\beta$ -Relaxation. Auch synthetisch sollte dieses Zielpolymer gut zugänglich sein: Der Aufbau von Ketten aus alternierenden Phenylen- sowie Ethinyleneinheiten sollten sehr komfortabel beispielsweise über die so genannte Sonogashira-Hagihara-Kupplung zugänglich sein. Diese soll daher im Folgenden kurz eingeführt werden.

### 4.2.1. Sonogashira-Hagihara-Kupplung

Wie in den vorangegangenen Kapiteln ausführlich dargelegt wurde, ist ein konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem ein ganz entscheidendes Strukturelement von organischen Substanzen, die NLO-Eigenschaften zeigen. Für die Zielerreichung in dieser Arbeit fiel die konkrete Entscheidung auf ein Polymer, in dem alternierend Ethinylene- und Phenyleneinheiten miteinander verbunden sind. Polymere dieser Art sind gemeinhin recht leicht über die so genannte Sonogashira-Hagihara-Kupplung aufzubauen.

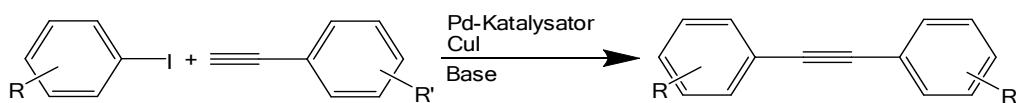
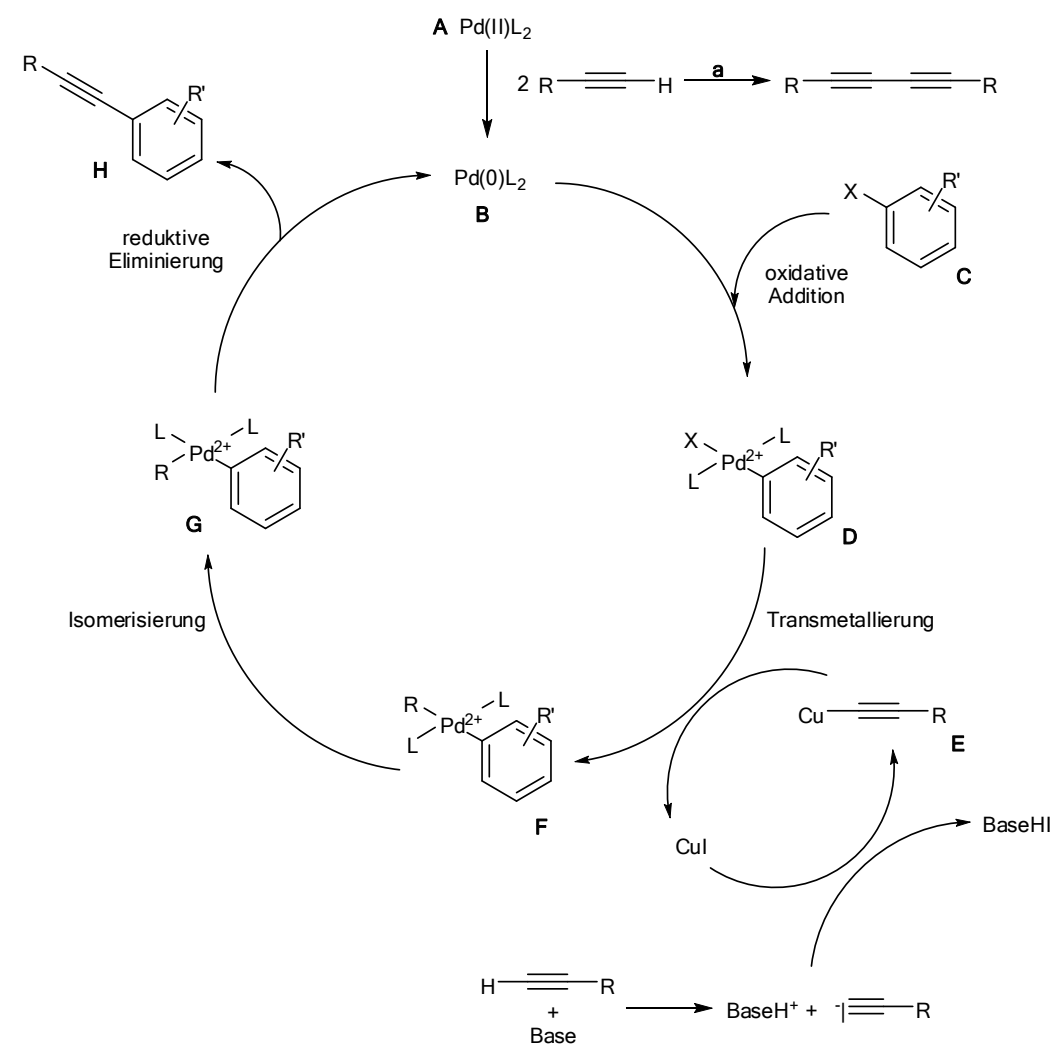


Abbildung 4-3: Schema der Sonogashira-Hagihara-Kupplung.

Die Sonogashira-Hagihara-Kupplung ist derzeit die gängigste und effektivste Methode, um Dreifachbindungen in ein Molekül einzubinden. Sie gehört, wie die Suzuki<sup>64, 65</sup>, Stille<sup>66, 67</sup> und Heck-Kupplung<sup>68, 69</sup>, zu der Gruppe der palladiumkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen. Hierbei werden Alkyl- oder Arylhalogenide in Anwesenheit eines Palladiumkatalysators, Kupfer-(I)-iodid und einer Base mit Alkinderivaten gekuppelt (Abbildung 4-3). Die Base (meistens sekundäre oder tertiäre Amine, Pyridin oder Piperidin) dient nicht nur als Säurefänger, sondern auch als Lösungsmittel. Auf Grund ihrer relativ einfachen Handhabung, ihrer Toleranz gegenüber einer Vielzahl an funktionellen Gruppen und vor allem den milden Reaktionsbedingungen findet sie bei der Darstellung einer Reihe von flüssigkristallinen Materialien sowie elektrisch leitfähigen Polymeren<sup>70</sup>, bioaktiven Naturstoffen<sup>71</sup>, Medikamenten (wie zum Beispiel dem Antitumormittel Esperamicin A1<sup>72</sup>), elektrochromen Materialien<sup>73</sup> oder Substanzen zur TNT-Detektion<sup>74</sup> Anwendung.

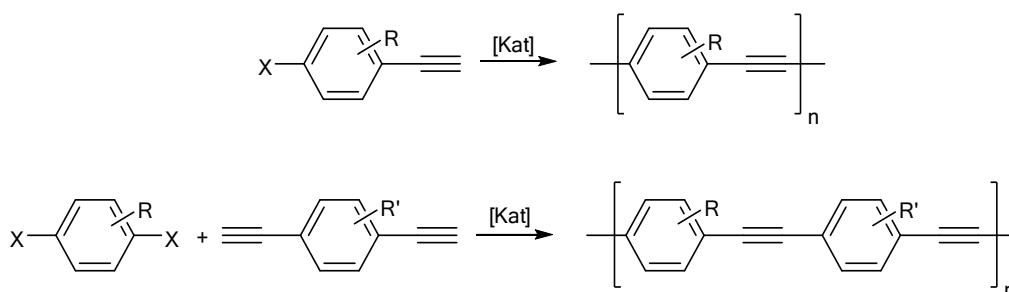


**Abbildung 4-4:** Katalysezyklus der Sonogashira-Hagihara-Kupplung

Von der Sonogashira-Hagihara-Kupplung wurde in der Literatur das erste Mal 1975 von drei Arbeitsgruppen<sup>75, 76, 77</sup> unabhängig voneinander berichtet. Anfangs wurde sie nur als eine Weiterentwicklung<sup>75, 76</sup> der Heck-Reaktion wahrgenommen. Dies war naheliegend, da bei der Sonogashira-Hagihara-Kupplung Halogenarene mit terminalen Alkinen palladiumkatalysiert gekuppelt werden, wobei für den Transmetallierungsschritt CuI als Cokatalysator eingesetzt wird.

Startschritt des katalytischen Zyklus (Abbildung 4-4) ist die Präaktivierung des Katalysators. Hier wird der Pd(II) Precursor (**A**) zur katalytisch aktiven Pd(0)-Spezies (**B**) reduziert. Für diese Reduktion ist die basenkatalysierte Eigenkupplung (**a**) zweier terminaler Alkine verantwortlich<sup>78</sup>. Im folgenden Schritt insertiert das Pd(0) in die X-Ar-Bindung des Halogenarens (**C**) und wird dabei zu Pd(II) oxidiert. Dieser als oxidative Addition bezeichnete Schritt wird durch elektronenreiche Liganden am Palladium, die die Nukleophilie des Pd erhöhen, begünstigt. Hierdurch kann in die relativ elektronenarme X-Ar-Bindung leichter insertiert werden. Starke Elektronendonatoren am Halogenaren erschweren dagegen die Insertion, da diese die X-Ar-Bindung selbst elektronenreicher machen<sup>79</sup>.

Bei der Verwendung von kleinen Liganden wie dem Klassiker Triphenylphosphan entsteht für die Pd(II)-Spezies (**D**) ein quadratisch planarer trans-Komplex<sup>80</sup>. Bei der Verwendung von sterisch anspruchsvollen Liganden hingegen wird eine trigonal-planare Koordination in der Literatur beschrieben, wobei dann einer der Liganden abdissoziieren muss<sup>81</sup>. In einem parallelen Zyklus deprotoniert die Base das terminale Alkin, das wiederum mit dem CuI zu einem Kupferacetylid<sup>82</sup> (**E**) reagiert. Dieses reagiert seinerseits im Hauptzyklus mit dem trans-Komplex (**D**) unter Transmetallierung zu der Alkynylaryl-Pd(II)-Spezies (**F**). Aus dieser bildet sich im Anschluss unter trans-cis-Isomerisierung der cis-Komplex (**G**). Im Folgeschritt wird durch reduktive Eliminierung zum einen das Produkt (**H**) gebildet und zum anderem die aktive Katalysatorspezies (**B**) regeneriert, um für kommende Zyklen zur Verfügung zu stehen.



**Abbildung 4-5:** Allgemeines Schema zur Sonogashira-Hagihara-Polykondensation zum Aufbau von Poly(arylenethynylenen) im Sinne einer A/B-Polykondensation (oben) und einer AA/BB-Polykondensation (unten).

---

Die Geschwindigkeit der reduktiven Eliminierung wird durch sterisch anspruchsvolle Liganden erhöht. Dem zufolge setzt man zur Erhöhung der Geschwindigkeit von oxidativer Insertion und reduktiver Eliminierung elektronenreiche und sterisch anspruchsvolle Liganden ein.

Auf Grund der Einfachheit der Sonogashira-Hagihara-Kupplung, ihrer flexiblen Einsatzmöglichkeiten sowie dem Umstand, mit ihr sehr einfach konjugierte Systeme aufbauen zu können, hat sie sehr schnell die Polymerchemie erobert. Poly(arylenethinylene) finden Anwendung als Detektoren für Biomoleküle<sup>83</sup>, Antibiotika<sup>84</sup>, Sprengstoffe<sup>85</sup> sowie Herkunftsland, Marke und Alter von Whiskys<sup>86</sup>, aber auch als organische Feldeffekttransistoren<sup>87</sup> und Leuchtdioden<sup>88</sup>, Solarzellen<sup>89</sup>, Materialien mit NLO-Eigenschaften<sup>90</sup> und photonische<sup>91</sup> sowie elektronische<sup>92</sup> molekulare Drähte. Die Errungenschaften in diesen Bereichen sowie die Synthese und Charakterisierung der dazu notwendigen Polymere in den letzten ca. 25 Jahren haben GIESA<sup>93</sup> und BUNZ<sup>94</sup> ausführlich zusammengetragen.

Wenn man Poly(arylenethinylene) über die Sonogashira-Hagihara-Kupplung darstellt, geschieht dies im Sinne einer Polykondensation. Die zu den Stufenreaktionen gehörende Polykondensation kann auf zwei Arten durchgeführt werden. Bei der A/B-Polykondensation wird nur ein Monomer benötigt, welches sowohl eine Alkin- als auch eine Halogenfunktionalität trägt (Abbildung 4-5 oben). Bei der AA/BB-Polykondensation werden dagegen zwei Monomere benötigt. Eines trägt zwei Alkingruppen, das andere zwei Halogensubstituenten (Abbildung 4-5 unten). Beide Reaktionstypen besitzen Vor- und Nachteile. Zur Beschreibung der Abhängigkeit von Umsatz und Stöchiometrie des Polymerisationsgrades  $P_n$  in Polykondensationen muss die so genannte Carothers-Gleichung herangezogen werden. In ihr wird der zahlenmittlere Polymerisationsgrad  $P_n$  in Abhängigkeit des Umsatzes  $p$  und des stöchiometrischen Verhältnisses  $r$  der funktionellen Gruppen beschrieben.

$$\bar{P}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp} \quad 4-7$$

Mit

$$r = \frac{n_A}{n_B} \leq 1 \quad 4-8$$

$n_A$  (Unterschusskomponente) und  $n_B$  entsprechen den Anteilen der jeweiligen funktionellen Gruppen, die in der Polykondensation miteinander reagieren. Liegen sie in gleichen Anteilen vor, ist  $r=1$ , wobei sich die Carathors-Gleichung zu

$$\bar{P}_n = \frac{1}{1-p} \quad 4-9$$



vereinfacht. Hier wird gleich der wesentliche Vorteil der A/B-Polykondensation klar. Bei ihr ist das stöchiometrische Verhältnis, unter der Voraussetzung, dass keine monofunktionalen Verunreinigungen vorliegen, intrinsisch gleich 1. Wie aus Tabelle 4.1<sup>95</sup> zu entnehmen, ist es für das Erreichen hoher Polymerisationsgrade besonders wichtig, Äquimolarität anzustreben. Der wesentliche Nachteil der AA/BB-Polykondensation liegt somit klar auf der Hand: So gut wie immer wird hier durch Wiegefehler  $r$  kleiner 1 sein. Somit werden mit einer A/B-Polykondensation prinzipiell höhere Polymerisationsgrade erreicht, vorausgesetzt, die nötige Monomerenreinheit kann erzielt werden.

Der Vorteil der AA/BB-Polykondensation andererseits ist in Abbildung 4-5 unten sehr klar zu erkennen. Mit ihr ist beispielsweise die Synthese von streng alternierenden Copolymeren möglich. Mit der A/B-Polykondensation sind bestenfalls statistische Copolymere zu erhalten. Bei der Durchführung einer AA/BB-Sonogashira-Hagihara-Polykondensation muss weiterhin beachtet werden, dass die üblichen, leicht handhabbaren und stabilen Pd(II)-Katalysatoren wie  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}_2$  nur bedingt verwendet werden können. Wie dem Katalysezyklus (Abbildung 4-4) zu entnehmen ist, werden Pd(II)-Katalysatoren durch die Eigenkupplung der Alkinkomponente reduziert. Diese Eigenkupplung führt zu einem Verbrauch von polymerisierbaren Alkingruppen und damit zu einer Verringerung von  $r$ . Das Erreichen hoher Polymerisationsgrade wird hierdurch erschwert, wenn nicht entsprechend mehr Alkinkomponente zur Kompensation eingesetzt wird.

Im Regelfall wird bei Sonogashira-Hagihara-Polykondensationen durch schnelles Bilden höherer Polymerisationsgrade früh das maximale Lösungsvermögen der Base erreicht. Um zu verhindern, dass das polymere Produkt vor Abschluss der Reaktion ausfällt und damit dem Wachstum entzogen wird, gibt man hier oft Cosolventien wie Benzol, Toluol, Xylol, Dimethylformamid (DMF), Diethylether oder Tetrahydrofuran (THF) zu.<sup>93</sup>

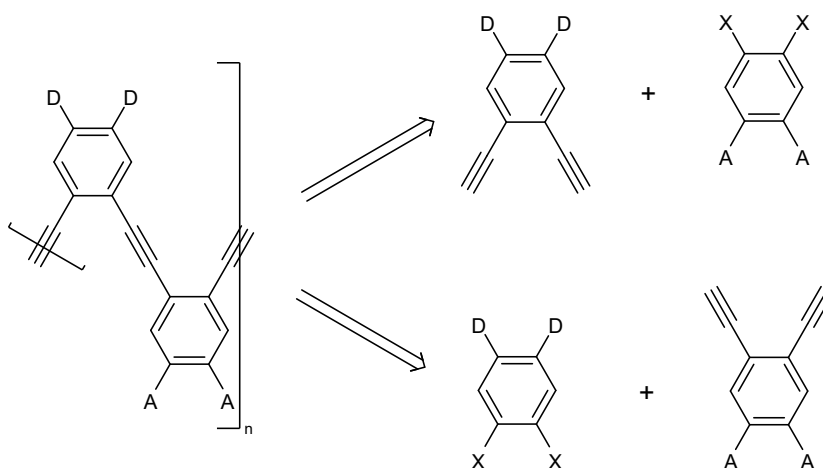
Wenn man sich den Aufbau des angestrebten Makrochromophoren anschaut (Abbildung 4-1), wird man feststellen, dass dies ein alternierendes Copolymer ist, welches

**Tabelle 4.1:** Zusammenhang zwischen  $r$  bzw.  $p$  und  $P_n$ . <sup>a</sup> entspricht 5%igen Überschuss eines Monomers.

$r$	$p$	$P_n$
0,9524 <sup>a</sup>	0,999	39,4
1	0,999	1000
0,9524 <sup>a</sup>	1	41

sinnigerweise über eine AA/BB-Polykondensation aufgebaut werden kann. Nach bestem Wissen des Autors ist dies das erste Mal, dass ein NLO-Polymer synthetisiert wird, in dem die Chromophore erst in der Polymerisation *in situ* gebildet werden und nicht bereits als fertige Bausteine für die Polymerisation oder eine polymeranaloge Umsetzung eingesetzt wurden. Es sind prinzipiell zwei Herangehensweisen denkbar, um das gewünschte OOPE-Gerüst aufzubauen. Diese sind in Abbildung 4-6 gezeigt. Typische funktionelle Gruppen, die als Donoren verwendet werden können, sind zum Beispiel Alkoxy- und/oder Amingruppen. Auf der Seite der Akzeptoren finden Cyano-, Fluor- und/oder Nitrogruppen Anwendung. Auf Grund des einfachen Zugangs werden im Rahmen dieser Arbeit Alkoxy-substituenten als Donorgruppe und Fluor- bzw. Cyanosubstituenten als Akzeptorgruppe eingesetzt.

Wie bereits im Kapitel 4.1.1 ausführlich beschrieben wurde, ist ein Polymer wie in Abbildung 4-6 gezeigt sicher nicht in dem Wirtspolymer PMMA löslich. Deshalb müssen PMMA-Löslichkeit vermittelnde Gruppen an diesen Makrochromophor angebracht werden. Wie den obigen Erläuterungen zur Mischbarkeit von Polymeren entnommen werden kann, bestehen diese Gruppen idealerweise selbst aus PMMA - oder zumindest aus Oligomethylmethacrylaten (OMMA). Dieses sollte sich beispielsweise leicht an einige der Alkoxygruppen des NLO-Chromophors anbringen lassen. Hierfür bietet sich zum Beispiel die breite Palette an kontrolliert radikalischen Polymerisationen an, die darüber hinaus auch eine gute Kontrolle der Längen dieser lateralen Substituenten ermöglichen würden. Auf Grund des Monomers MMA bietet sich hierzu ganz besonders die so genannte ATRP an, die im Folgendem kurz beschrieben wird.



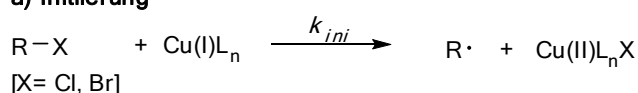
**Abbildung 4-6:** Sonogashira-Hagihara-AA/BB-Polykondensation als Schlüsselreaktion zum Aufbau des Makrochromophors mit D als Donor- und A als Akzeptorsubstituenten.

#### 4.2.2. Atom Transfer Radical Polymerization ATRP

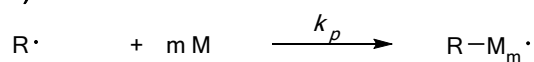
Die ATRP gehört, wie auch die *nitroxidvermittelte Polymerisation (NMP, Nitroxide-mediated Polymerization)*<sup>96</sup> und die *reversible Additions/Fragmentierungs-Kettenübertragungs-poly-merisation (RAFT, reversible addition-fragmentation chain transfer)*<sup>97</sup> zu der Gruppe der kontrolliert radikalischen Polymerisationen. Sie wurde 1995 von MATYJASZEWSKI<sup>98</sup> erstmals beschreiben und ist heute ein wichtiges Werkzeug für die Herstellung von linearen und verzweigten Block- sowie Pfropfcopolymeren, Netzwerken, Dendrimeren und Stern- sowie Kammpolymeren<sup>99</sup>. Im Gegensatz zu einer lebenden Polymerisation wie zum Beispiel der anionischen Polymerisation, bei der während der Reaktion im Idealfall immer so viele aktive Kettenenden wie Ketten vorliegen, beruht die kontrolliert radikalische Reaktion auf einem dynamischen Gleichgewicht zwischen einer relativ geringen Anzahl von aktiven Ketten und einer großen Anzahl an desaktivierten, so genannten schlafenden Spezies.

Durch die stets sehr geringe Konzentration tatsächlich aktiver, freier Radikale werden Kettenabbrüche im Vergleich zur freien radikalischen Polymerisation sehr stark zurückgedrängt. In der ATRP ist die desaktivierte Spezies ein Alkylhalogenid, das durch Redoxprozesse die aktive Spezies bildet. Das Gleichgewicht dieser Reaktion liegt sehr weit auf der Seite der desaktivierten Spezies. Wie jede Polymerisation startet auch die ATRP mit der Initiierung (Abbildung 4-7 a). Hierbei findet ein Übertrag des Halogenatoms des Initiators (R-X) auf den Übergangsmetallkatalysator statt. Neben zahlreichen anderen Übergangsmetallen aus den Gruppen 4 sowie 6 bis 10 weist vor allem das Cu eine sehr hohe Effizienz auf.<sup>100</sup> Beim Übertrag des Halogenatoms wird der Initiator homolytisch gespalten, während das Cu(I) des Katalysators zum Cu(II) oxidiert wird. Das

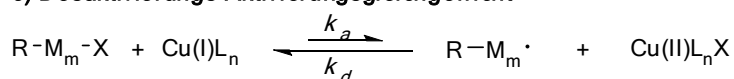
##### a) Initiierung



##### b) Wachstum



##### c) Desaktivierungs-Aktivierungsgleichgewicht



##### d) Abbruch



Abbildung 4-7: Genereller Mechanismus der ATRP.

---

Kettenwachstum geschieht analog zum Wachstum bei einer freien radikalischen Polymerisation (Abbildung 4-7 b), und das bis zu dem Punkt, der für die ATRP so besonders ist: Das aktive Kettenende und der Cu(II)-Komplex stehen in einem Desaktivierungs-Aktivierungsgleichgewicht (Abbildung 4-7 c). Hier liegt das Gleichgewicht weit auf der desaktivierten Seite, in der das Halogenatom wieder auf die aktive Kette übertragen und diese somit zur schlafenden Spezies wird. Dies hat zur Folge, dass Abbruchreaktionen (Abbildung 4-7 d) bis zu hohen Umsätzen unterdrückt werden können.

Für den Fall, dass die Desaktivierung langsam verläuft ( $k_d \ll k_p$ ), wird die ATRP zu einer redoxinitiierten radikalischen Polymerisation, die zu einer sehr breiten Molekulargewichtsverteilung führt.<sup>101</sup> Verläuft die Desaktivierung dagegen schnell ( $k_d \gg k_p$ ), kann man von einer kontrolliert radikalischen Polymerisation sprechen und die Molekulargewichtsverteilung nähert sich einer POISSON-Verteilung an.<sup>99</sup> Ebenso wichtig für eine enge Molekulargewichtsverteilung ist, dass der Initiator vollständig und schnell zerfällt. Dies wird durch Initiatoren erreicht, die dem Monomer strukturell ähnlich sind. Anstelle der Propagation, wie in der frei radikalischen Polymerisation, tritt im Fall der ATRP das Aktivierungs-/Deaktivierungsgleichgewicht in Kraft, welches die Reaktion kontrolliert. In dieser Arbeit wird sich vor allem der ATRP bedient, weil mit ihr kurze Polymerketten bis hinunter zu Oligomeren kontrolliert darstellbar sind.

Neben der engen Molekulargewichtsverteilung, die für die ATRP typisch ist, ist der Umstand, dass das entstandene Polymer halogenterminiert ist, von großem Vorteil. Das Halogenatom kann auf der einen Seite zur Derivatisierung genutzt werden, auf der anderen Seite kann das Polymer aber auch als Makroinitiator für weitere ATRP-Reaktionen verwendet werden. Hierdurch werden die eingangs erwähnten Aufbauten und Topologien möglich.

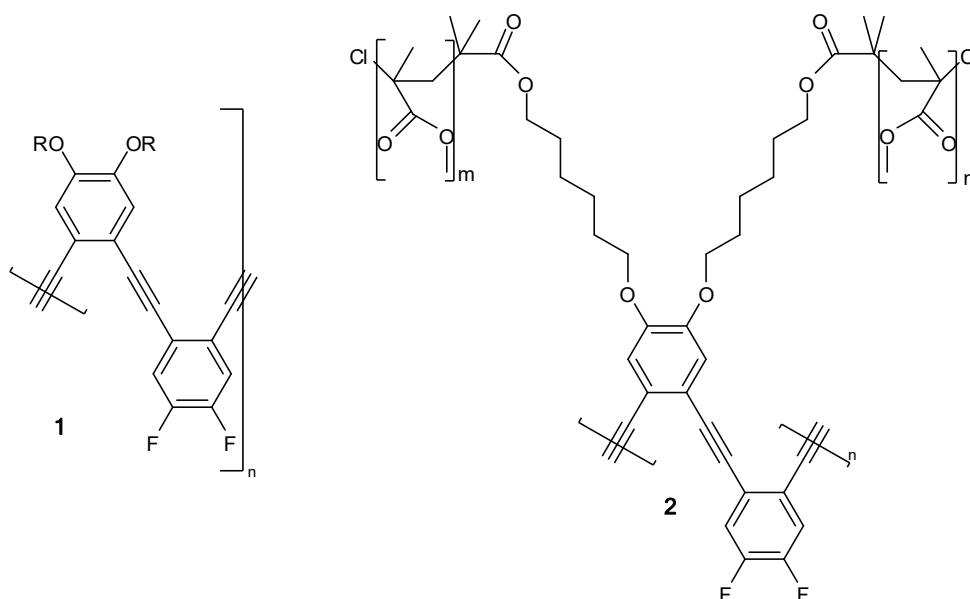
Ein weiterer Vorteil der ATRP ist - verglichen mit der anionischen Polymerisation - ihre hohe Toleranz gegenüber Wasser und funktionellen Gruppen. Nachteilig ist, dass auf Grund des Desaktivierungs-Aktivierungsgleichgewichtes die ATRP sehr viel langsamer als andere Kettenwachstumsreaktionen ist.

## 5. Synthese

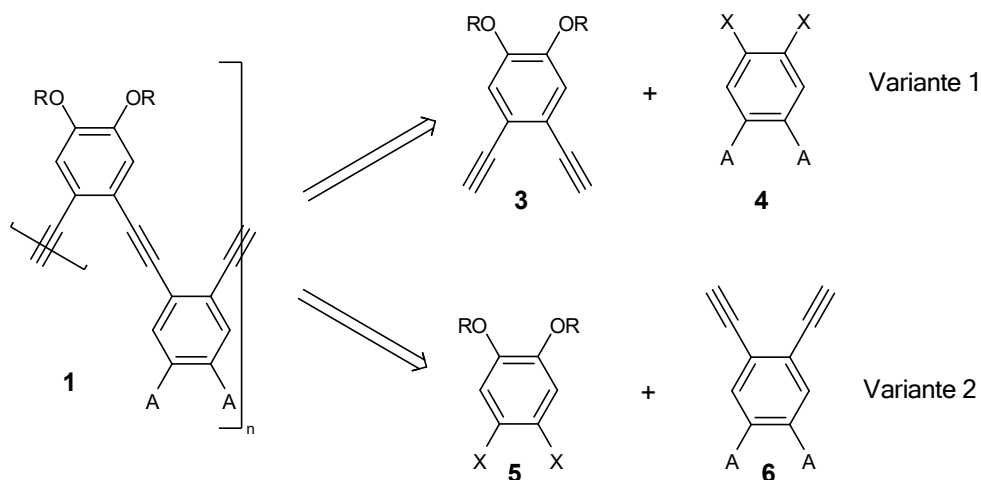
Aus der generellen Strategie, wie sie im vorausgegangenen Kapitel beschrieben wurde, ergeben sich nun zwei Zielstrukturen für die konkrete Syntheseplanung. Zum einen kann zunächst der Makrochromophor dargestellt werden, ohne dass dabei das absehbare Problem dessen zu erwartender fehlender Löslichkeit in PMMA berücksichtigt wird. Bei diesem Vorgehen geht es insbesondere darum zu zeigen, ob die vorgesehene Synthesestrategie funktioniert und ob auf diese Weise für den Makrochromophor nennenswerte Polymerisationsgrade erreicht werden können. Nur diese würden nämlich zu einem sterisch hinreichend anspruchsvollen Molekül führen, von dem eine minimierte  $\beta$ -Relaxation zu erwarten wäre. Das entsprechend diesem Vorgehen zu erwartende Molekül 1 ist in Abbildung 5-1 links zu sehen.

Sollte an diesem Polymer eine erfolgreiche Makrochromophorsynthese gezeigt werden können, folgt im zweiten Schritt die Umsetzung zum finalen NLO-Polymer, der dann auch die löslichkeitsvermittelnden OMMA-Gruppen tragen müsste. Das entsprechend aufgebaute Molekül 2 ist in Abbildung 5-1 rechts zu sehen.

Hier wird nochmal der Vorteil der ATRP deutlich: Sollte die löslichkeitsvermittelnde Wirkung von eher kurzen OMMA-Seitenketten für eine transparente Mischung mit PMMA nicht ausreichen, könnten diese in einem weiteren ATRP-Syntheseschritt problemlos verlängert werden. Es ist dabei sogar denkbar, die OMMA-Ketten so weit zu verlängern, dass sie als chromophorgebundenes PMMA selbst die Matrix des Funktionsmaterials bilden.



**Abbildung 5-1:** (links) Zielmolekül mit R = Alkyl, (rechts) Zielmolekül mit Oligo-MMA-Substituenten zur Löslichkeitsvermittlung



**Abbildung 5-2:** Möglichkeiten der retrosynthetischen Zerlegung des Modellpolymers 1. R = Alkyl, X = Br, I, A = Akzeptorgruppe (CN, F)

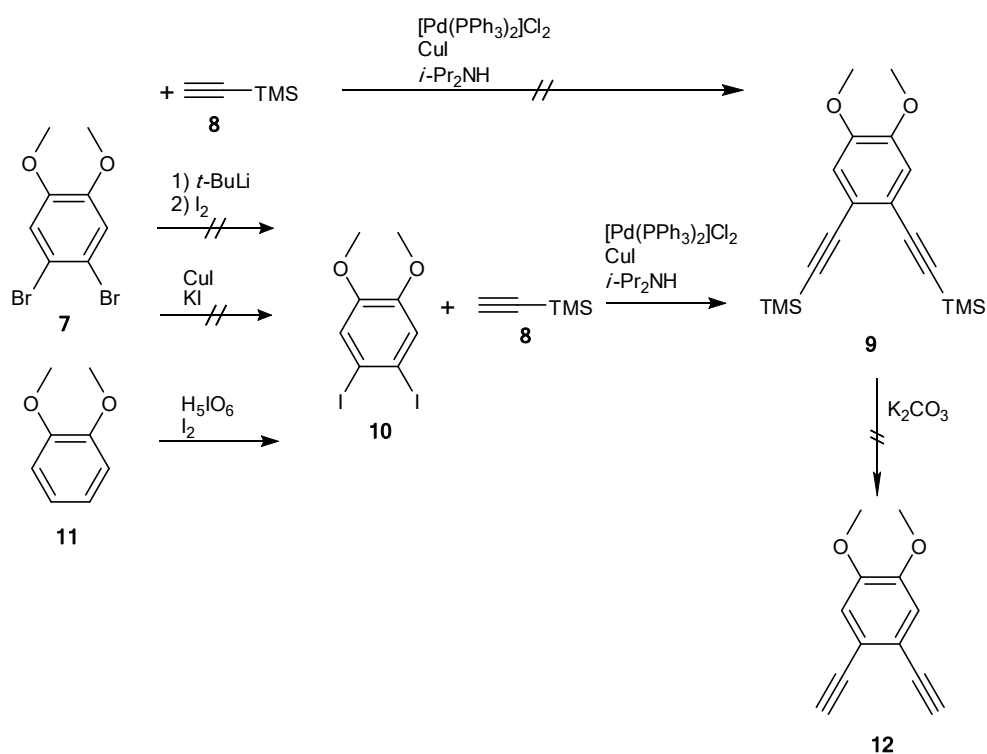
## 5.1. Synthese des Modellpolymers

Prinzipiell gibt es zwei Herangehensweisen, über die das Modellpolymer 1 dargestellt werden kann. Da für den abschließenden Polymerisationsschritt die Sonogashira-Hagihara-Kupplung im Sinne einer AA/BB-Polykondensation eingesetzt werden sollte, bestand zum einen die Möglichkeit, dass der Elektronendonator über das Dialkynylaren 3 eingeführt wird, während der Elektronenakzeptor über das Dihalogenaren 4 in das Zielpolymer kommt (Abbildung 5-2, Variante 1). Zum anderen ist aber auch eine umgekehrte retrosynthetische Zerlegung denkbar, in der der Elektronendonator am Dihalogenaren 5 und der Elektronenakzeptor am Dialkynylaren 6 gebunden ist (Abbildung 5-2, Variante 2).

In Kapitel 4.2.1 wurde beschrieben, wie wichtig es ist, bei Polykondensationen sehr hohe Umsätze zu erreichen, und dass in der Sonogashira-Hagihara-Kupplung die reduktive Eliminierung durch elektronenarme Halogenarene begünstigt wird. Dies hatte zur Folge, dass Variante 1 zunächst bevorzugt wurde. In den folgenden Kapiteln werden die Synthesen der nötigen Monomere sowie deren Polymerisation zum Zielmolekül 1 erläutert.

### 5.1.1. Synthese der Alkoxydiethinyne

Das Monomer 3 wurde mit einer ganzen Palette verschiedener Alkoxy-Substituenten OR-substituiert. Begonnen wurde mit der einfachsten Verbindung, dem 4,5-Diethynyl-1,2-dimethoxybenzol 12. Hierzu wurde 1,2-Dibrom-4,5-dimethoxybenzol 7 mit Trimethylsilylacetylen 8 in einer Sonogashira-Hagihara-Kupplung unter Zuhilfenahme des



**Abbildung 5-3:** Syntheseroute zum erstern Alkoxydiethinyl 4,5-Diethinyl-1,2-dimethoxybenzol

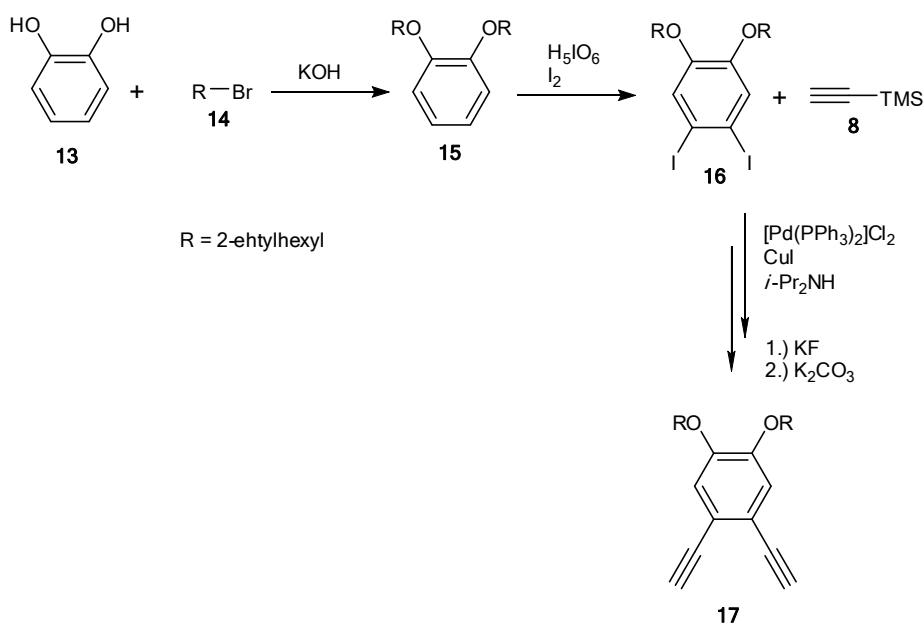
Katalysatorsystems  $[Pd(PPh_3)_2]Cl_2$ , CuI und der Base Diisopropylamin umgesetzt. Ziel hier war es, das Kupplungsprodukt 9 darzustellen. Hierbei zeigte sich jedoch, dass das anfangs genutzte Katalysatorsystem nicht dazu geeignet ist, befriedigende Umsätze zu erreichen. Anstatt nun viel Zeit auf die Suche sowie die Synthese eines aktiveren Katalysatorsystems zu verwenden, wurde nun zunächst eine andere Ausgangsverbindung gewählt: Es fand nun das deutlich reaktivere 1,2-Diiod-4,5-dimethoxybenzol 10 Verwendung. Dieses galt es zunächst selbst zu synthetisieren.

In einem ersten Versuch wurde mit  $t-BuLi$  an 7 ein Halogenmetallaustausch mit dem Ziel durchgeführt, durch anschließenden Zusatz eines Überschusses an Iod zum gewünschten Produkt 10 zu gelangen. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten jedoch, dass neben dem Halogenmetallaustausch im erheblichen Maße eine Arinbildung aufgetreten war, die durch ihre Folgechemie zu einem untrennbaren Produktgemisch führte.

SUZUKI *et. al.*<sup>102</sup> publizierten eine elegante Methode, um aus kommerziell erhältlichen Bromaromaten mit Hilfe von Kupfer(I)iodid und Kaliumiodid die entsprechenden Iodaromaten darzustellen. In einem zweiten Versuch wurde diese Methode verwendet, um das gewünschte 4,5-Diiodveratrol 10 darzustellen. Hierbei zeigte sich, dass die genannte Reaktion ihr Potenzial nur bei elektronenarmen Aromaten voll entfalten kann. Im konkreten Fall hier führte sie dagegen nicht zum gewünschten Produkt 10. In einem dritten Versuch

wurde daher Veratrol 11 mit Periodsäure und Iod nach FAVARGER *et. al.*<sup>103</sup> umgesetzt. Dies ergab endlich in einer guten Ausbeute das gewünschte aktivere Ausgangsmaterial für die Folgeschritte. Hierfür wurde zu einer Lösung aus Periodsäure und Iod in Methanol Veratrol 11 zugeführt und für 4 Stunden bei 70°C gerührt. Es entstand ein weißer Niederschlag. Die heiße Reaktionsmischung wurde auf verdünnte Natriumhydrogensulfatlösung gegossen, der weiße Rückstand abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Das erhaltene Produkt 10 wurde in Ethylacetat gelöst und über Natriumsulfat getrocknet.

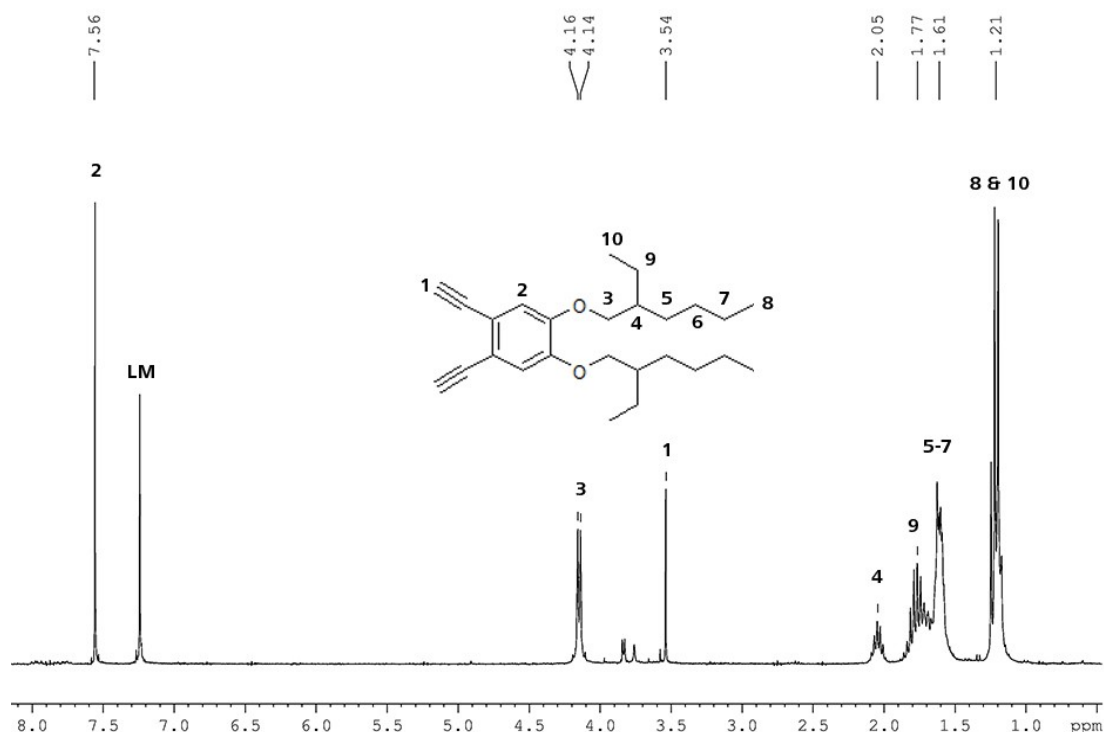
In einer anschließenden Sonogashira-Hagihara-Kupplung wurde das nun erhaltene 4,5-Diidveratrol 10 mit Trimethylsilylacetylen umgesetzt. Hierzu wurden in einem ausgeheizten Schlenk Kolben 4,5-Diidveratrol 10,  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}_2$  und  $\text{CuI}$  in Diisopropylamin gelöst und gerührt. Über ein Septum wurde dann Trimethylsilylacetylen 8 zugeführt und weiter bei Raumtemperatur gerührt. Zu beobachten war einerseits, dass nach einiger Zeit elfenbeinfarbenes Diisopropylammoniumiodid ausfiel, zum anderen, dass das Katalysatorsystem den üblichen Farbverlauf von gelb über orange bis zu einem fast schwarzen dunkelgrün zeigte. Nach 2 Stunden wurde das Reaktionsgemisch filtriert und mit THF gewaschen. Filtration über Kieselgel mit  $\text{THF}:n\text{-Hexan}/1:1$  und anschließendem Entfernen des Lösungsmittels ergab weißes 9 in exzellenter Ausbeute. Die für die Abspaltung von TMS-Schutzgruppen übliche Prozedur, das geschützte Edukt mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in einer Mischung aus Methanol und Dichlormethan zu rühren, schlug hier allerdings mehrfach fehl. Es erwies sich letztlich als nicht möglich, das gewünschte 4,5-Diethynyl-1,2-dimethoxybenzol 12 zu isolieren. Auf die Suche nach einer anderen Schutzgruppe oder einer anderen Entschützungsprozedur wurde schließlich aus folgendem Grund verzichtet: Die Methoxygruppe als Donor hat zwar den Vorteil, synthetisch einfach zugänglich und leicht



**Abbildung 5-4:** Syntheseroute zum 2. Alkoxydiethynyl 4,5-Diethynyl-1,2-bis(2-ethylhexyloxy)-benzol 17



Ausgangsmaterial war nun Catechol 13, das in einer klassischen nukleophilen Substitutionsreaktion mit 2-Ethylbromhexan 14 umgesetzt wurde. Dazu wurde Catechol 13 mit einem Überschuss an KOH in entgastem Dimethylsulfoxid (DMSO) gelöst und eine Stunde bei Raumtemperatur unter Argon gerührt. Die Reaktionsmischung färbte sich dabei grün. Nach Zugabe des 2-Ethylbromhexans 14 wurde für 16 Stunden bei 80°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf Wasser gegossen und die entstehende wässrige Phase mit MTBE extrahiert. Aus den vereinigten organischen Phasen wurde das DMSO mit gesättigter Kochsalzlösung durch Extraktion entfernt und über Natriumsulfat getrocknet. Erhalten wurde 1,2-Bis(2-ethylhexyl)benzol 15 in Form eines klaren gelblichen Öls. Dieses wurde dann weiter mit Periodsäure und Iod zum 1,2-Bis(2-ethylhexyloxy)-4,5-di-



**Abbildung 5-5:**  $^1\text{H}$ -NMR von 4,5-Diethynyl-1,2-bis(2-ethylhexyloxy)benzol 17

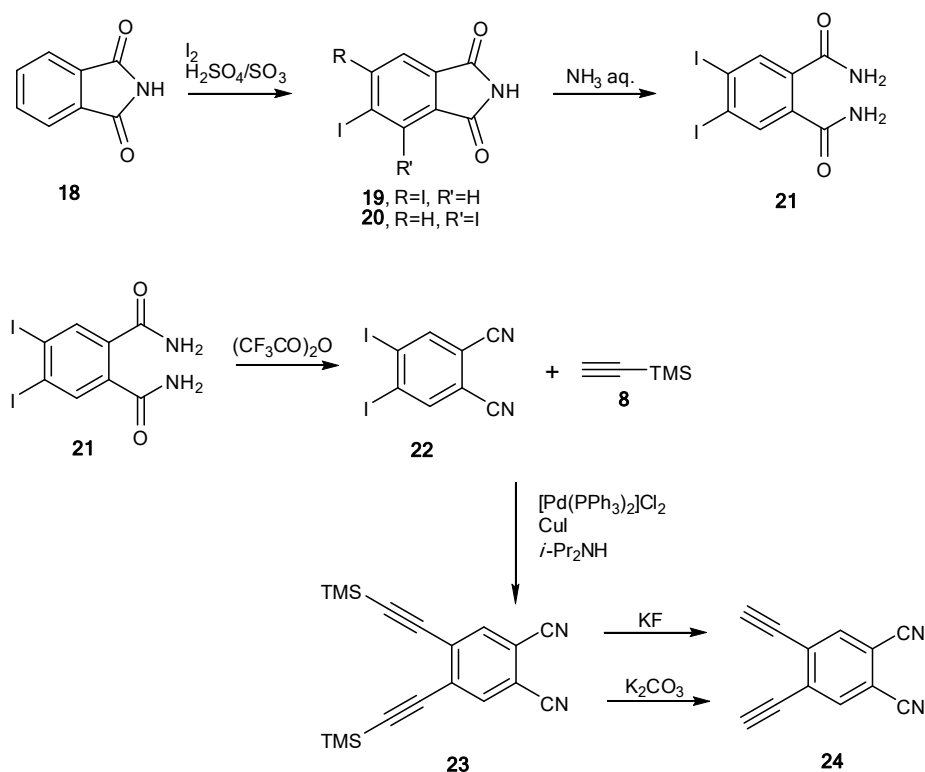
---

iodbenzol 16 umgesetzt. Die Reaktion sowie die Aufarbeitung erfolgten hier analog wie bei der Darstellung des 1,2-Diod-4,5-dimethoxybenzols 10. Ein klares, leicht bräunliches Öl wurde erhalten. Im anschließenden Schritt wurde 16 auf bekannte Weise mit Trimethylsilylacetylen 8 in einer Sonogashira-Hagihara-Kupplung umgesetzt. Nach dem üblichen Farbverlauf und Entstehen des Niederschlags wurde entschieden, die TMS-geschützten Alkylgruppen gleich *in situ* zu entschützen, um so direkt das entschützte Alkoxydiethinyl 17 zu erhalten. Hierfür wurde die Reaktionsmischung mit Wasser sowie Methanol versetzt, ein Überschuss Kaliumfluorid hinzugefügt und eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach anschließender Filtration und Extraktion mit MTBE wurde dünnschichtchromatographisch festgestellt, dass das Produkt immer noch nicht vollständig entschützt vorlag. Ohne weitere Aufarbeitungsschritte wurde das Rohprodukt dann in einer Mischung aus Dichlormethan und Methanol gelöst und 3 Stunden mit  $K_2CO_3$  gerührt. Nach Entfernen der überschüssigen Base mit Wasser sowie des Lösungsmittels im Vakuum konnte NMR-spektroskopisch gezeigt werden, dass es sich jetzt bei dem braunschwarzen Öl um das gewünschte Produkt 4,5-Diethinyl-1,2-bis(2-ethylhexyloxy)benzol 17 handelte (Abbildung 5-5). Aus dem gezeigten Spektrum ist allerdings ersichtlich, dass das Produkt noch verunreinigt war. Leider war es im Nachgang nicht möglich, eine Reinigungsprozedur zu finden, die eine für die nun anstehende AA/BB-Polykondensation notwendige Reinheit zu gewährleisten im Stande war: Es konnte kein Eluent gefunden werden, der mit den gängigen Säulenmaterialien eine säulenchromatographische Trennung ermöglicht hätte. Bei dem Versuch, das Öl zu destillieren, begünstigte die dazu notwendige Temperatur hingegen Cycloadditionsreaktionen mit den terminalen Alkylgruppen. So blieb nach dem Abbruch des Destillationsversuchs nur ein schwarzer, unlöslicher Feststoff im Destillationssumpf zurück.

Nach diesen wenig ermutigenden Ergebnissen wurde entschieden, zur Synthese des Modellpolymers 1 die Variante 2 aus Abbildung 5-2 zu wählen, auch wenn diese aus elektronischen Gründen für eine Sonogashira-Hagihara-Kupplung etwas ungünstiger sein mochte. Im Folgenden wird dieser nun eingeschlagene Weg näher beschrieben.

#### 5.1.2. 4,5-Diethinylphthalonitril

Im ersten Schritt zur Synthese des Makrochromophors 1 wurden Cyanogruppen als Akzeptorgruppen gewählt. Als starker  $\pi$ -Akzeptor ist die Cyanogruppe ein vielversprechender Substituent, auch wenn sie synthetisch nicht so leicht zugänglich ist wie andere elektronenziehenden Gruppen. Der Syntheseweg zum 4,5-Diethinylphthalonitril 24 beinhaltet eine 6-stufige Reaktionssequenz (Abbildung 5-6) ausgehend vom Phthalimid 18. Diese orientiert sich bis zum 4,5-Diiodphthalonitril 22 an den Arbeiten von TEREKHOV *et al.*<sup>105</sup>. Im ersten Schritt wurde dementsprechend Phthalimid 18 mit Iod in 30%-igem Oleum für 24 Stunden bei 80°C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Eis gegossen, der braune feste Rückstand abfiltriert und mit Wasser, halbkonzentrierter  $Na_2CO_3$ -sowie  $NaSO_3$ -Lösung gewaschen. Das erhaltene Rohprodukt wurde mit Aceton über 48 Stunden in einer

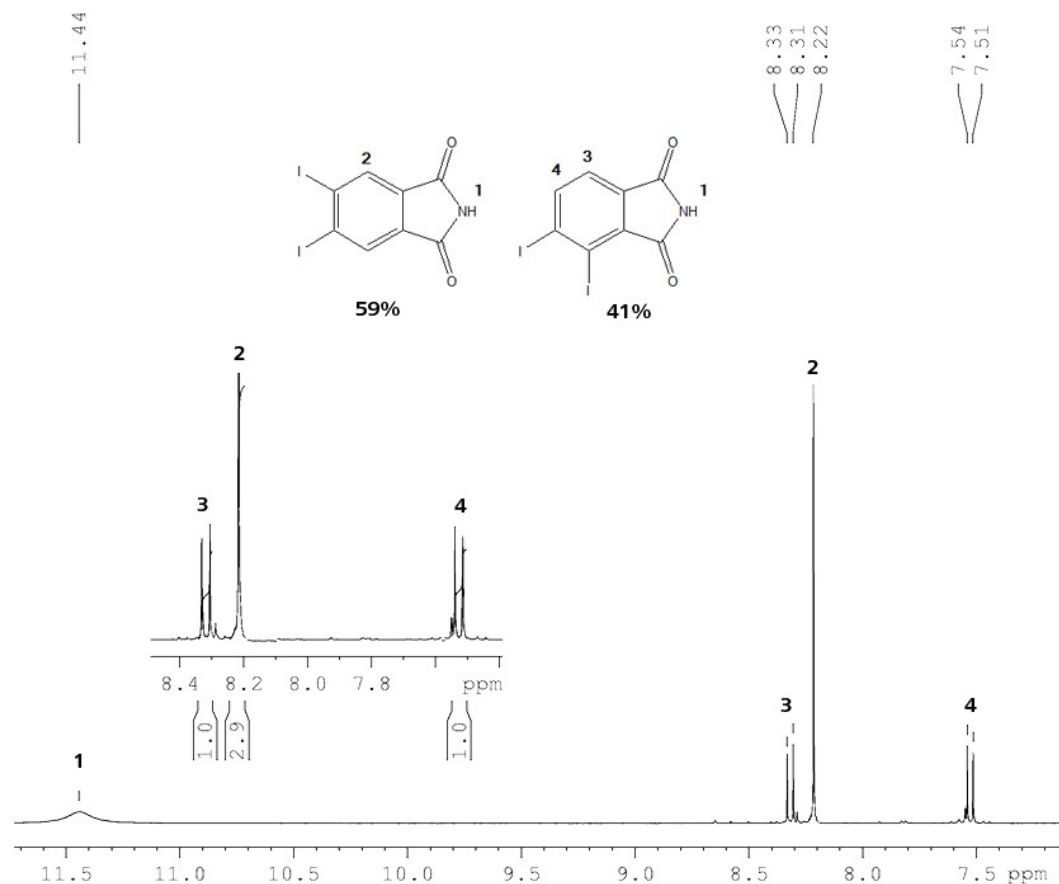


**Abbildung 5-6:** Syntheseroute zum 4,5-Diethinylphthalonitril 24

Soxxhlet-Apparatur extrahiert. Das erhaltene Produktgemisch weicht in seiner Zusammensetzung stark von dem in der Literatur beschriebenen ab. Laut TEREKHOV *et. al.* sollte neben dem gewünschten 4,5-Diodphthalimid 19 durch Hydrolyse etwa 20% 4,5-Diodphthalsäure und nur Spuren des Regioisomers 3,4-Diiodphthalimid 20 entstehen, so lange eine Reaktionstemperatur von 85-90°C nicht überschritten wird.

In Abbildung 5-7 ist das  $^1H$ -NMR-Spektrum des Produktgemisches gezeigt. Entscheidend ist der Bereich zwischen 7 und 12 ppm. Das Signal bei 11,44 ppm gehört zu den Amidprotonen beider Isomere. Als symmetrisches Molekül zeigt 4,5-Diiodphthalimid 19 bloß ein Singulett im Aromatenbereich, nämlich das bei 8,22 ppm. Die Dubletts bei 8,32 und 7,53 ppm gehören auf Grund des offensichtlichen Dacheffekts zu benachbarten Kernen, also den beiden Protonen in der 5- und 6-Position des 3,4-Diiodphthalimids 20. Es ist deutlich zu erkennen, dass keine 4,5-Diiodphthalsäure gebildet wurde. Über die Integrale der aromatischen Protonen errechnet sich ein Verhältnis der Isomere von 59:41. Mit 41% liegen doch deutlich mehr als nur Spuren des Isomers 3,4-Diiodphthalimid 20 vor. Da TEREKHOV *et. al.* behaupten, dass die beiden Isomere untrennbar sind, wurde keine Arbeit investiert, um das Gegenteil zu beweisen. Im Folgenden wurde 19 und 20 als Gemisch eingesetzt, was sich später als der richtige Weg herausstellte.

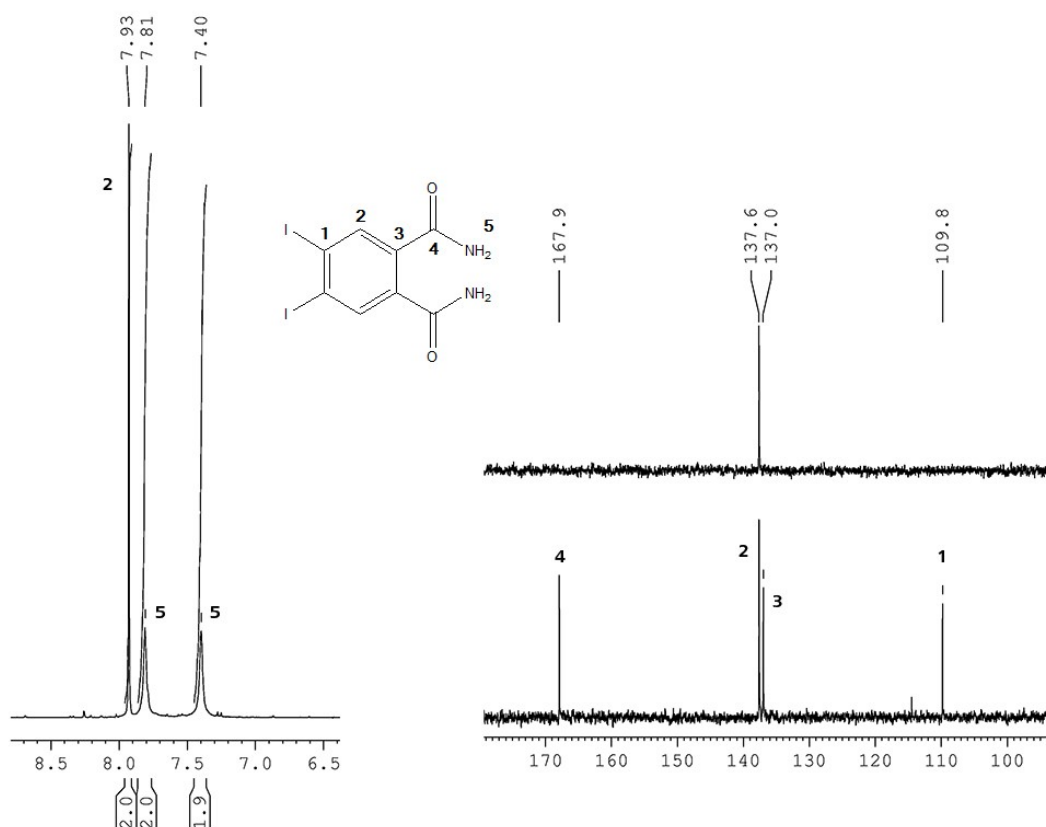
Das Isomerengemisch wurde danach für 2 Stunden bei 55°C in 25%-iger Ammoniaklösung gerührt, filtriert und mit Eiswasser sowie Methanol gewaschen. Nach dieser Art der Aufarbeitung hatte sich das unerwünschte Isomer vollständig gelöst, während das gewünschte Isomer in der Glasfritte zurückblieb. Abbildung 5-8 zeigt die entsprechenden



**Abbildung 5-7:**  $^1\text{H}$ -NMR des Isomerengemischs 4,5-Diiodphthalimids 19 und 3,4-Diiodphthalimids 20

Spektren des 4,5-Diiodphthalamids 21, die dies beweisen. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sieht man ausschließlich 3 Signale. Das Signulett bei 7,93 ppm gehört zu den aromatischen Kernen, während die beiden Singulets bei 7,81 und 7,40 ppm durch die Amidprotonen hervorgerufen werden. Auf Grund der gehemmten Rotation werden diese in zwei Signale unterschiedlicher chemischer Verschiebung aufgetrennt. Wenn auch nach der Reinigung immer noch ein Isomerengemisch vorläge, müssten noch 2 Dubletts im Aromatenbereich sichtbar sein. Deren Fehlen belegt den Erfolg der Abtrennung. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind nur vier Signale sichtbar, die eindeutig den vier unterscheidbaren Kohlenstoffatomen des symmetrischen 4,5-Diiodphthalamid 21 zugeordnet werden können.

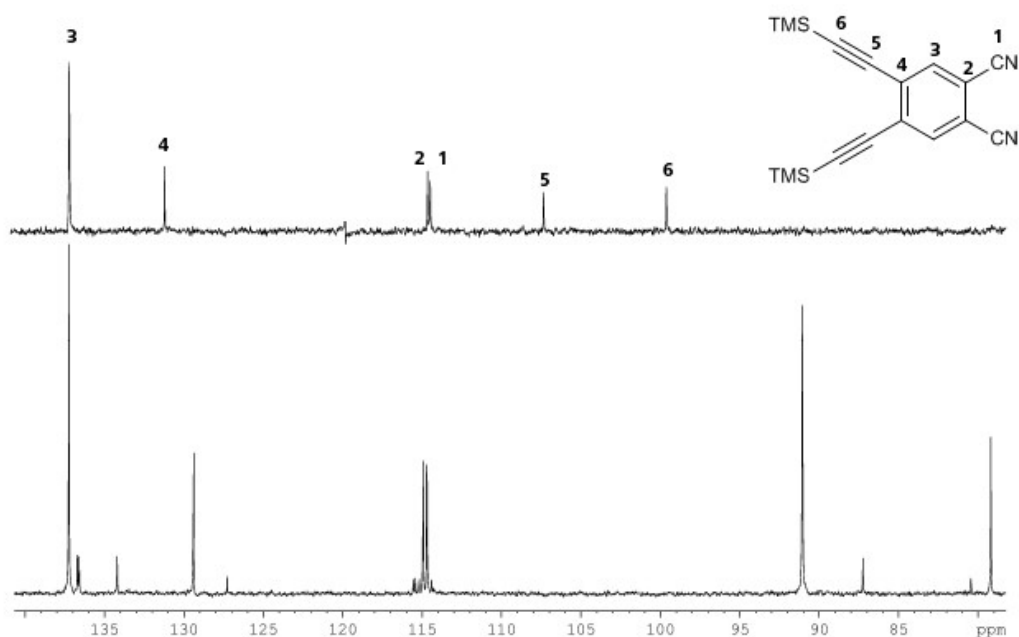
Im Folgeschritt wurde das 4,5-Diiodphthalamid 21 mit Trifluoressigsäureanhydrid zum gewünschten 4,5-Diiodphthalonitril 22 dehydratisiert. Hierzu wurde 21 in trockenem Dioxan und Pyridin gelöst und bei  $0^\circ\text{C}$  Trifluoressigsäureanhydrid unter Rühren zugegetropft. Nachdem das gesamte Anhydrid zugeführt war, wurde die Mischung auf Raumtemperatur erwärmen gelassen und über Nacht gerührt. Die Reaktionsmischung wurde dann auf Eiswasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen



**Abbildung 5-8:** Links <sup>1</sup>H-NMR und rechts <sup>13</sup>C-NMR sowie DEPT von 4,5-Diiodphthalamid 21

wurden mit Wasser, verdünnter Salzsäure sowie verdünnter Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und anschließend nochmals mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und anschließendem Entfernen des Lösungsmittels wurde 4,5-Diiodphthalonitril 22 in exzellenter Ausbeute als leicht gelblich weißen Feststoff erhalten.

Anschließend wurde 22 mit Trimethylsilylacetylen 8 in einer Sonogashira-Hagihara-Kupplung auf die übliche Art und Weise umgesetzt. Nach Beenden der Reaktion wurde das Rohprodukt über Kieselgel mit *n*-Hexan:Toluol:Ethylacetat/5:3:2 filtriert. Erhalten wurde 4,5-Bis((trimethylsilyl)ethynyl)phthalonitril 23 als gelber Feststoff. Dieser musste abschließend noch entschützt werden. Hierzu wurde 23 mit KF für 3 Stunden in Methanol bei 40°C gerührt, anschließend mit Wasser versetzt und mit MTBE extrahiert. Isoliert wurde nach Entfernen des Lösemittels ein farbloser Feststoff, der innerhalb weniger Minuten seine Farbe über diverse Grünabstufungen bis fast schwarz änderte. Eine Wiederholung des Entschützens mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in einer Methanol-Dichlormethan-Mischung zeigte die gleichen Ergebnisse. Abbildung 5-9 oben zeigt das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des Edukts 22. Darunter sieht man das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der isolierten Substanz. Es war nicht zu klären, was den so intensiven Farbwechsel ausgelöst haben könnte. Die Kohlenstoffkerne 1-3 zeigen keine Veränderung. Kern 4 zeigt eine Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen,



**Abbildung 5-9:** Oben  $^{13}\text{C}$ -NMR der geschützten Spezies 22. Unten  $^{13}\text{C}$ -NMR nach Entschützen.

die auf eine Änderung der Abschirmung durch die benachbarten Substituenten hindeutet. Die Signale der an der Dreifachbindung beteiligten Atome hingegen verschwanden vollständig. Hinzu kamen andererseits zwei Signale hoher Intensität bei 91 und 79 ppm sowie 5 kleinere Signale bei 137, 134, 127, 87 und 81 ppm. Diese waren durchweg nicht durch Verunreinigung durch an der Entschützung beteiligten Reagenzien oder deren Folgeprodukte zu erklären. LENZOFF *et. al.*<sup>106</sup> synthetisierten in ihren Arbeiten das gewünschte 4,5-Diethinylphthalonitril 24 aus 4,5-Bis(tert-Butyldimethylsilylethynyl)phthalonitril, indem sie mit Tetrabutylammoniumfluorid entschützten. Sie berichteten über keine Instabilitäten des Produkts. Deshalb schienen die hier beschriebenen Probleme auf die verwendete Schutzgruppe sowie das Entschützungsreagenz als Ursache hinzudeuten.

Da parallel zu diesem Akzeptormonomer bereits an einem zweiten, einfacheren System gearbeitet worden war, welches sich als erfolgreicher erwies, wurde an dieser Stelle darauf verzichtet, 24 über ein TBDS-geschütztes Dialkin zu synthetisieren. Die Synthese des besagten zweiten Akzeptormonomers wird im folgendem beschrieben.

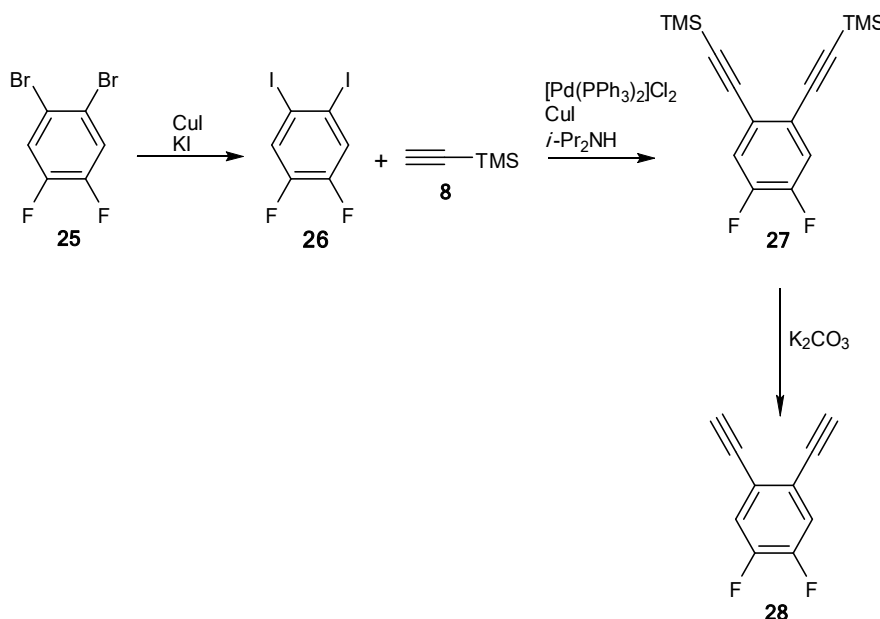


Abbildung 5-10: Syntheseroute zum 4,5-Diethynyl-1,2-difluorbenzol 28

### 5.1.3. 4,5-Diethynyl-1,2-difluorbenzol

Wie bereits erwähnt, wurde parallel zu der Synthese des 4,5-Diethynylphthalonitril 24 an einem zweiten Akzeptormonomer gearbeitet. Es handelte sich um das 4,5-Diethynyl-1,2-difluorbenzol 28. Dieses ist in einer 3-stufigen Synthese einfach, schnell und in guten bis exzellenten Ausbeuten darstellbar (Abbildung 5-10). Fluor verfügt über keine  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften und ist als reiner  $\sigma$ -Akzeptor eigentlich kein idealer Kandidat, um starke NLO-Aktivität zu erzeugen. Auf der anderen Seite ist es synthetisch einfach zugänglich, was es für erste Untersuchungen in diesem Feld sehr attraktiv macht. Im ersten Schritt dieses Synthesewegs wurde käufliches 1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzol 25 für den Folgeschritt aktiviert, indem die Bromsubstituenten durch Iod ersetzt wurden. Hierbei wurde die bereits beschriebene Methode von SUZUKI *et. al.*<sup>102</sup> verwendet, in der  $\text{CuI}$  und  $\text{KI}$  das benötigte Iod für den Austausch liefern. Im Verlauf dieser Arbeit wurde diese Methode dahingehend optimiert, dass mit bedeutend weniger Kupfer(I)iodid sowie Kaliumiodid höhere Ausbeuten erzielt wurden und das krebserzeugende sowie erbgutverändernde Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) durch das weniger bedenkliche DMF ersetzt werden konnte. Bei der Synthese zu 4,5-Difluor-1,2-diiodbenzol 26 wurden 1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzol,  $\text{Cu(I)}$ iodid sowie Kaliumiodid mit DMF versetzt und über Nacht bei  $160^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Zugabe von halbkonzentrierter Salzsäure sowie Toluol wurde der Feststoff abfiltriert und mit *tert*-Butylmethylether (MTBE) gewaschen. Das Rohprodukt wurde in MTBE gelöst und nacheinander mit Natriumsulfit-, Natriumcarbonat- und Natriumchlorldösung extrahiert, um Iod, Salzsäure und DMF zu entfernen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und über Kieselgel mit *n*-

---

Hexan:Toluol/8:2 filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das gewünschte Produkt 26 als weißen Feststoff mit 91% Ausbeute erhalten.

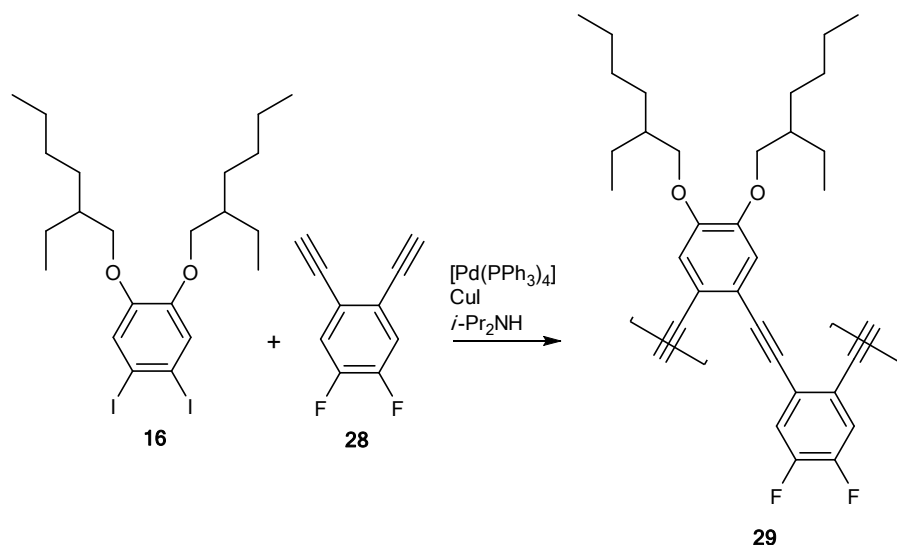
Im Folgeschritt wurde das Diiodid 26 in einer Sonogashira-Hagihara-Kupplung mit Trimethylsilacetylen 8 zum geschützten Zwischenprodukt 1,2-Difluor-4,5-bis(2-(trimethylsilyl)ethynyl)benzol 27 umgesetzt. Hier wurde wie in den vorangegangenen Reaktionen der Aromat 26 sowie der Katalysator in einem ausgeheizten Schlenkkolben mit Gummi-septum eingewogen und in frisch entgastem Diisopropylamin gelöst, das gleichzeitig auch die Base darstellte. Durch das Septum wurde das Alkin 8 zugeführt und bei Raumtemperatur gerührt. Da der Aromat 26 sehr elektronenarm ist, lief diese Reaktion sehr schnell und vollständig ab. Bereits innerhalb der ersten 10 Minuten durchlief der Katalysator die üblichen Farbverläufe von gelb über orange bis zu einem fast schwarzen dunkelgrün. Die Reaktionsmischung wurde hierbei sehr heiß und es fiel das elfenbeinfarbene Diisopropylammoniumiodid aus. Die Reaktion war zu diesem Zeitpunkt faktisch beendet. Dennoch wurde die Mischung noch weitere 60 Minuten unter Argon bei Raumtemperatur gerührt, um ganz auf der sicheren Seite zu sein. Das Reaktionsgemisch wurde dann filtriert, mit THF gewaschen, die Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das erhaltene Rohprodukt über Kieselgel mit *n*-Hexan filtriert. Es wurde ein weißer, leicht gelber Feststoff mit 97% Ausbeute erhalten.

Das resultierende 1,2-Difluor-4,5-bis(2-(trimethylsilyl)ethynyl)benzol 27 wurde danach in einer Mischung aus Methanol und Dichlormethan gelöst und für eine Stunde bei Raumtemperatur über  $K_2CO_3$  gerührt. Nach Zugabe von Wasser wurde mit Dichlormethan extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und das Trockenmittel abfiltriert. Das verbleibende Dichlormethan wurde im Luftstrom abdampfen gelassen. Da 4,5-Diethynyl-1,2-difluorbenzol 28 sehr leicht sublimiert, kann man das Dichlormethan nur sehr schwer im Vakuum entfernen. Erhalten wurde letztlich ein weißer, nadelförmiger Feststoff in 70%iger Ausbeute.

#### 5.1.4. Difluor-di-2-ethylhexyloxy-POPE

Im Folgenden wird beschrieben, wie der Makrochromophor Difluor-di-2-ethylhexyloxy-POPE 29 synthetisiert wurde. Zur Vereinfachung der Polymerbezeichnung wird hier eine Nomenklatur verwendet, die wie folgt zu lesen ist: Der Name des Polymers oder auch Oligomers setzt sich aus 3 Teilen zusammen, der Akzeptorgruppe, der Donorgruppe und das polymere Rückgrat. POPE bezeichnet das Rückgrat und steht für Poly-*ortho*-phenylenethinylen. Akzeptorsubstituenten sind in diesem Beispiel zwei Fluoratome, bei den Donorsubstituenten handelt es sich um zwei 2-Ethylhexyloxy-Gruppen. Da sich bei allen im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten NLO-Polymere die chromophoren Gruppen in 4,5-Position des jeweiligen Benzolrings befinden, wird auf die Nennung ihrer Position zur



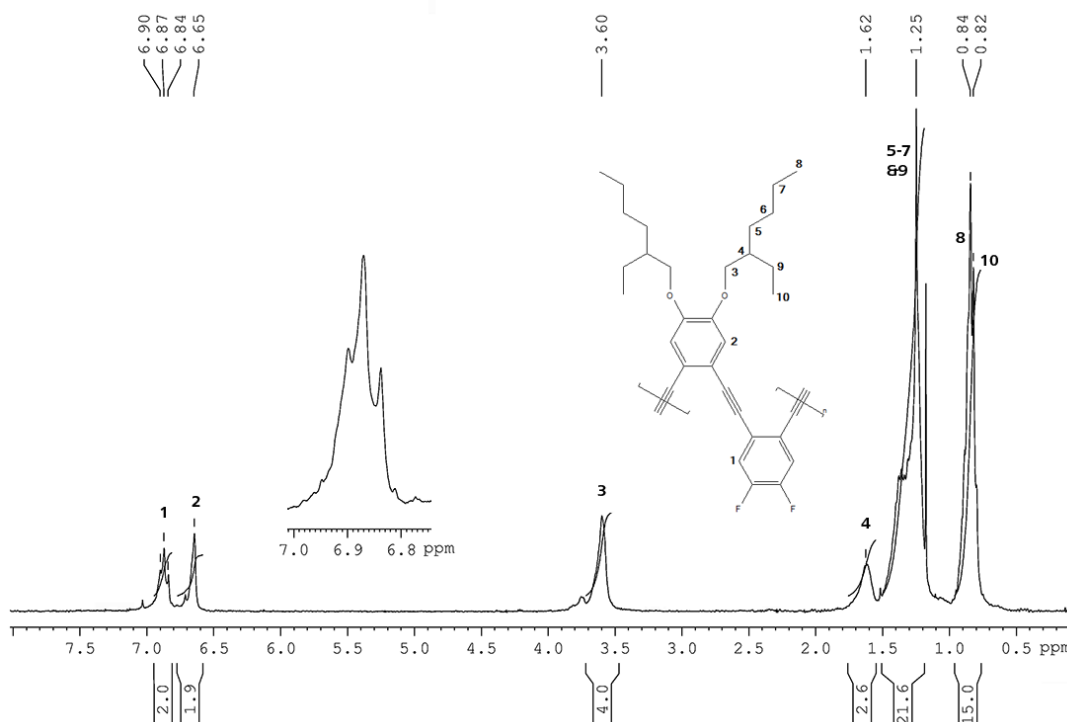


**Abbildung 5-11:** Syntheseroute zum gewünschten Modellpolymer Difluor-di-2-ethylhexyloxy-POPE 29

Vereinfachung verzichtet. Daraus resultiert für die Verbindung 29 beispielsweise der Kurzname Difluor-di-2-ethylhexyloxy-POPE.

Das hier beschriebene Difluor-di-2-ethylhexyloxy-POPE 29 wurde über eine Sonogashira-Hagihara-Kupplung aus den beiden Monomeren 16 und 28 dargestellt (Abbildung 5-11). Da es sich hierbei um eine AA/BB-Polykondensation handelt, musste äußerst genau darauf geachtet werden, dass die beiden Monomere äquimolar eingewogen wurden, da sonst keine hohen Polymerisationsgrade erreichbar waren (vgl. Abschnitt 4.2.1). Da das Diiodid 16 ein Öl und das Dialkin 28 ein Feststoff mit geringer Schüttdichte ist, wurde stets zuerst 16 eingewogen und dann über dessen exakte Masse die Stoffmenge errechnet, welche für die Einwaage von 28 zu Grunde gelegt wird.

Nach Einwaage der Monomere und des Katalysators wurde der Schlenkkolben ca. 30 Sekunden mit Argon gespült. Der verschlossene Schlenkkolben wurde 10-mal bis ca. 500 mbar evakuiert und anschließend mit Argon gefüllt. Dadurch, dass das Dialkin 28 so leicht sublimiert, konnte für das Evakuieren kein Hochvakuum verwendet werden, da sonst Monomer entfernt und die Äquimolarität gestört würde, was niedrige Polymerisationsgrade zur Folge gehabt hätte. Sehr wichtig zu erwähnen ist auch, dass für die Polymerisation nicht der gewöhnliche Katalysator  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}_2$  verwendet werden konnte. Wie man am Mechanismus der Sonogashira-Hagihara-Kupplung (Abschnitt 4.2.1) sieht, ist die katalytisch aktive Spezies die Pd(0)-Verbindung.  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}_2$  enthält aber 2-wertiges Palladium, welches in einem Präaktivierungsschritt durch die Eigenkupplung von zwei Alkinen zum Pd(0) reduziert wird. In den vorangegangenen Synthesen war dies kein Problem gewesen, da dort einfach die entsprechenden Alkine im Überschuss zugeführt wurden. Bei einer AA/BB-Polykondensation ist dies aber nicht möglich, weshalb der einfach zu

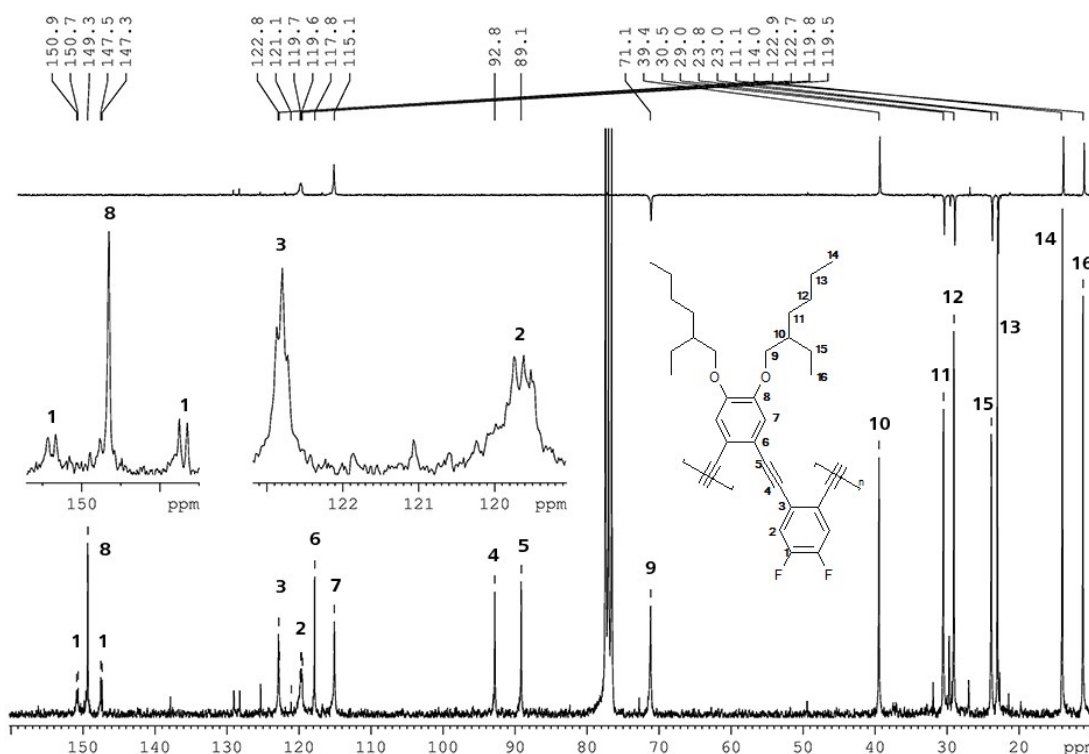


**Abbildung 5-12:**  $^1\text{H}$ -NMR des Modellpolymers Difluor-di-2-ethylhexyloxy-POPE 29

handhabende, luftstabile Pd(II)-Katalysator nicht verwendet werden kann. Alle in dieser Arbeit beschriebenen Polymerisationen wurden daher mit einem Pd(0)-Katalysator durchgeführt. Hierfür wurde leicht zugängliches, frisch synthetisiertes Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) verwendet.

Nach Zugabe des Diisopropylamins wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Auch hier wurden die üblichen Farbänderungen des Katalysatorsystems beobachtet mit der Ergänzung, dass die Reaktionsmischung relativ schnell nach dem Reaktionsstart im UV-Licht zu fluoreszieren begann. Die Fluoreszenz wird durch die Vergrößerung des konjugierten  $\pi$ -Elektronensystems hervorgerufen, das durch die Polymerisation gebildet wurde. Da die Monomere nicht fluoreszieren, war dies ein guter erster Hinweis auf den erfolgreichen Start der Reaktion. Die Aufarbeitung des Produkts erfolgte dann wie bei den bisher beschriebenen Sonogashira-Hagihara-Kupplungen. Einziger Unterschied war, dass hier mit einer 1:1-Mischung aus Toluol und *n*-Hexan über Kieselgel filtriert wurde. Das Produkt war ein brauner, filmbildender Feststoff, der im UV-Licht fluoreszierte.

Abbildung 5-12 zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des synthetisierten Polymers 29. Sofort zu erkennen ist die für Polymere typische Signalverbreiterung. Sie lassen kaum noch Kopplungen erkennen, so dass das Spektrum eigentlich nur noch über die chemische Verschiebung der Signale zu beurteilen ist. Auch wenn das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum aufschlussreicher

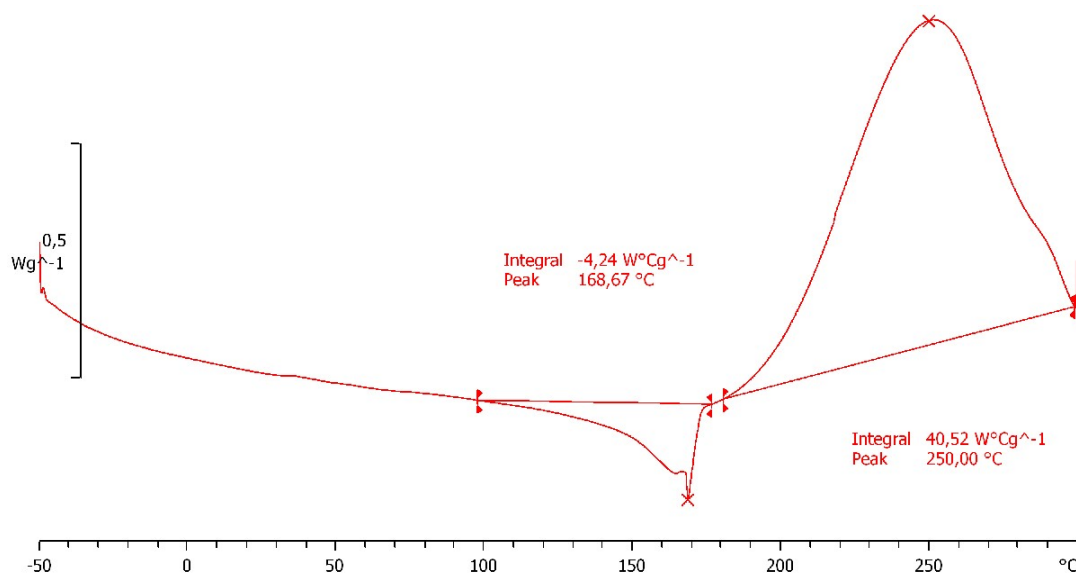


**Abbildung 5-13:**  $^{13}\text{C}$ -NMR des Modellpolymers Difluor-di-2-ethylhexyloxy-POPE 29

ist, soll der Vollständigkeit halber auch das Protonenspektrum gezeigt und diskutiert werden.

In allen kommenden Spektren werden immer Kopplungen mit dem  $^{19}\text{F}$ -Kernen zu sehen sein. Die hier gezeigten Spektren wurden an Spektrometern mit so genannten Kombi-messköpfen aufgenommen. Mit ihnen ist nur die Entkopplung eines Kerns möglich. Diese Fähigkeit wird verwendet, um  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  voneinander zu entkoppeln. Die Kopplungen mit  $^{19}\text{F}$  als Kern mit einer Spinquantenzahl von  $\frac{1}{2}$  und einer natürlichen Häufigkeit von 100% sind hingegen in allen Spektren zu beobachten. Dies erklärt die Multiplizität des ersten Signals bei 6,97 ppm, welches zu dem Proton 1 gehört. Das Triplett resultiert aus der  $^3J$ -Kopplung zwischen dem Proton und dem benachbarten Fluorkern. Die Resonanzen bei 3,6 und 1,62 ppm gehören zu den Protonen 3 beziehungsweise 4. Die Signale von 1,5 bis 0,7 ppm ergeben sich aus den restlichen Protonen der Seitenkette.

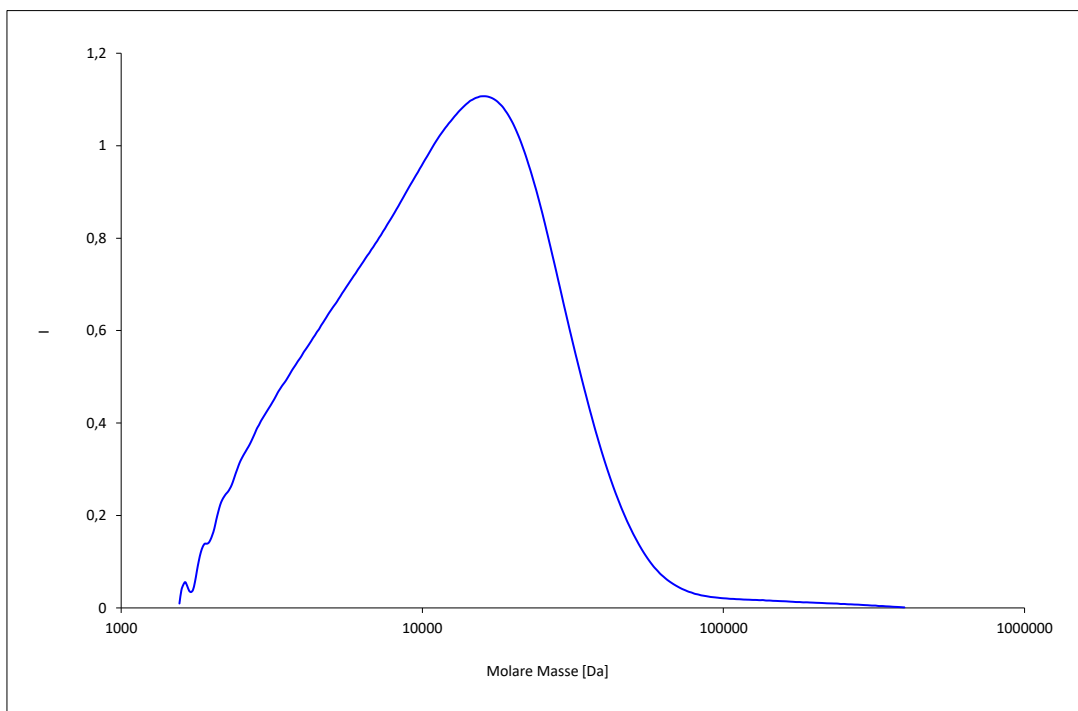
Abbildung 5-13 zeigt das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum, das sehr viel exakter auswertbar ist. Am deutlichsten fällt das Dublett eines Dubletts zwischen 150,9 und 147,3 ppm auf. Es gehört zu dem fluortragenden Kern 1. Die große Kopplung mit 235,1 Hz ist die  $^1J$ -Kopplung, während die kleine Kopplung von 15,2 Hz die  $^3J$ -Kopplung mit dem Fluoratom des benachbarten Kohlenstoffkerns ist. Das dazwischenliegende Singulett bei 149,3 ppm gehört zu dem Kohlenstoffkern 8. Zwischen 122,9 und 122,7 ppm befindet sich ein Pseudotriplett. Es gehört zum Kern 3 und müsste auf Grund der  $^3J$ - sowie  $^5J$ -Kopplung mit den



**Abbildung 5-14:** DSC des Modellpolymers Difluor-di-2-ethylhexyloxy-POPE 29

Fluorkernen ein Dublett eines Dubletts ergeben. Da die  $^5J$ -Kopplung jedoch sehr klein ist, überlagern sich die beiden Dubletts zu diesem Pseudotriplett. Zwischen 119,8 und 119,5 ppm ist gerade noch das letzte Dublett eines Dubletts zu erkennen, das zu Kern 2 gehört. Zu sehen sind hier die  $^2J$ - sowie  $^3J$ -Kopplungen mit den benachbarten Fluorkernen. Unter den Signalen bei 117,8 sowie 115,1 ppm verbergen sich die C-Atome der verbliebenen  $sp^2$ -hybridisierten Kerne 6 beziehungsweise 7, und bei 92,8 und 89,1 ppm findet man die Kohlenstoffsignale aus der Dreifachbindung (C4 beziehungsweise C5). Zwischen 71,1 und 23,0 ppm findet man nun alle Kerne der Alkoxyseitenkette.

Um herauszufinden, ob das POEP-Rückgrat dieses Makrochromophors eine helikale oder geknäuelte Kettenkonformation ausbildet beziehungsweise ob diese im Gleichgewicht nebeneinander vorliegen, wurde eine DSC-Messung durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 5-14 gezeigt. Zu sehen ist ein endothermer Peak, der bei 168,7°C sein Maximum hat. Dies könnte auf einen Phasenübergang hindeuten, wie es zum Beispiel der Übergang zwischen einer helikalen und einer offenkettigen, geknäuelten Konformation darstellen würde. Allerdings sind hier auch andere Erklärungen möglich, weshalb ohne ergänzende Informationen keine finale Schlussfolgerung möglich ist. Später in der Heizkurve der DSC-Messung folgt ein sehr ausgeprägter exothermer Peak, der sein Maximum bei 250°C hat. Dieser deutet auf die Zersetzung des Polymers hin. Da eine solche Zersetzungstemperatur deutlich über der Glas temperatur des gewünschten Matrixpolymers PMMA liegt, scheint das Zielmolekül grundsätzlich geeignet für ein Polymer mit langzeitstabilen nicht-linear-optischen Eigenschaften 2. Ordnung.

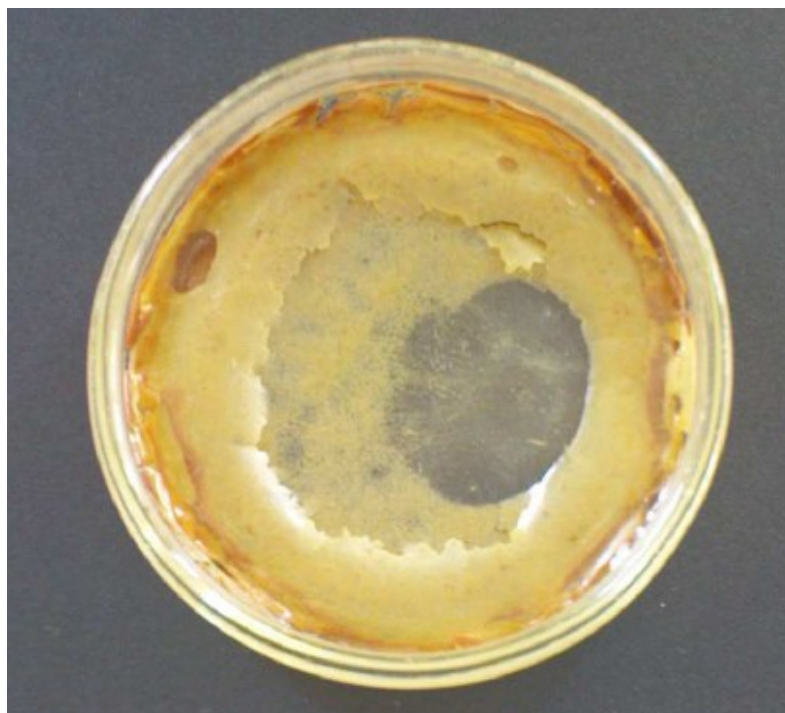


**Abbildung 5-15:** GPC des Modellpolymers Difluor-di-2-ethylhexyloxy-POPE 29

Abbildung 5-15 zeigt ein Gelpermeationschromatogramm (GPC) des Modellpolymers 29. Es weist ein zahlenmittleres Molekulargewicht von  $M_n=7261$  g/mol auf. Da das Molekulargewicht einer Wiederholungseinheit etwa 478 g/mol beträgt, verfügt dieses Polymer über einen zahlenmittleren Polymerisationsgrad von  $P_n=15$ .

Abschließend sollte noch die Mischbarkeit des Modellpolymers mit PMMA überprüft werden. Hierzu wurde ein Blend aus 29 sowie PMMA mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von  $M_n=35.000$  g/mol erstellt. Da eine möglichst hohe Chromophorendichte erreicht werden sollte, wurde ein Massenanteil von 33,3% in PMMA angestrebt. Hierzu wurden in zwei Ansätzen das Modellpolymer 29 sowie PMMA im Verhältnis 1:2 eingewogen und einmal in THF sowie einmal in Dichlormethan gelöst. Beide Lösungen wurden in eine Abdampfschale gefüllt und die Lösungsmittel über Nacht im Stickstoffstrom verdampft. Wie erwartet, ist eine deutliche Phasenseparation zu erkennen (Abbildung 5-16).

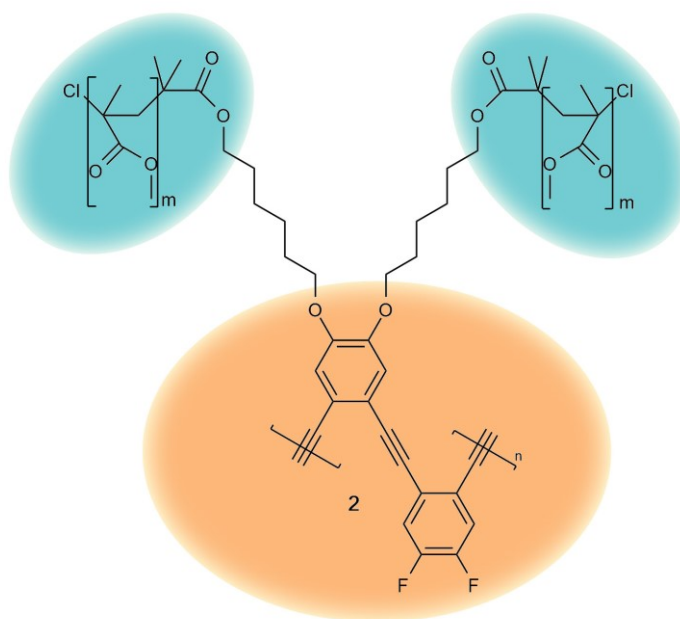
Zusammenfassend kann man sagen, dass das Synthesekonzept nicht nur funktioniert, sondern auch erstmals ein NLO-Polymer mit lateralen push-pull-Gruppen aufgebaut werden konnte, welches für die Lösung aktueller Probleme der Optoelektronik sehr vielversprechend ist. Das dargestellte Modellpolymer wird aber keine Anwendung in elektrooptischen Bauteilen finden, da im Matrixpolymer eine Phasenseparation stattfindet. Um die gewonnenen Erkenntnisse in einem industriell verwendbaren Produkt zu nutzen, muss das Modellpolymer dahingehend modifiziert werden, dass es später in PMMA löslich ist.



**Abbildung 5-16:** Mischbarkeitsversuch des Difluor-di-2-ethylhexyloxy-POPE 29 mit PMMA

## 5.2. Synthese eines mit PMMA verträglichen NLO-Polymers

In Kapitel 5.1 wurde ein Synthesekonzept beschrieben, das es erstmals ermöglicht, über eine Sonogashira-Hagihara-Kupplung im Sinne einer AA/BB-Polykondensation ein donor-akzeptor-funktionalisiertes Polymer aufzubauen, in dem der Chromophor während der Polymerisation selbst aufgebaut wird. Wie in Kapitel 4.1.1 ausgeführt und später im Versuch gezeigt wurde, sind PMMA und das NLO-Polymer 29 unverträglich, also nicht thermodynamisch stabil miteinander mischbar. Wird ein Blend aus Lösung präpariert, ist das Abdampfen des gemeinsamen Lösemittels unweigerlich mit einer Phasenseparation verbunden. Deshalb eignet sich dieses Material für elektrooptische Bauteile in der vorliegenden Form noch nicht. Um die damit noch bestehenden Hindernisse zu umgehen, waren gemäß der angedachten Strategie löslichkeitsvermittelnde OMMA-Arme kovalent an das NLO-Polymer anzubringen. Wie bereits in Abschnitt 4.2.2 beschrieben, ist die ATRP gut geeignet, um die somit geforderten Kammpolymere darzustellen. Angestrebt wurde konkret das Molekül in Abbildung 5-17. Die zu deren Herstellung geplante Vorgehensweise wird in den folgenden Abschnitten näher erläutert.



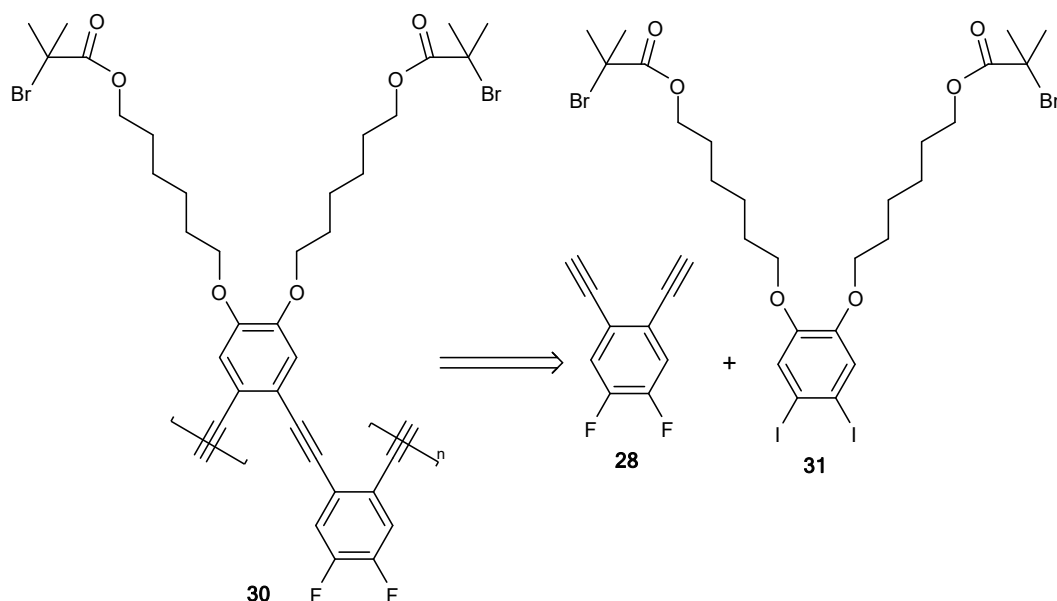
**Abbildung 5-17:** Polymer 2 mit modifizierten Seitenarmen. Orange: NLO-Polymerückgrat. Blau: OMMA Seitenarme zur Löslichkeitsvermittlung

### 5.2.1. Löslichkeitsvermittlung durch Anbringen von OMMA-Armen mittels *grafting from* eines ARTP-Starters in der Seitenkette des NLO-Polymers

Den einfachsten Zugang zu Polymer 2 erhält man über das Präpolymer 30, das in Abbildung 5-18 gezeigt ist. Letzteres Polymer trägt lateral Bromisobutyratester. Diese sind theoretisch ideal geeignet, um eine Polymerisation mit MMA im Sinne einer ATRP zu starten. Auf die Ethylreste, die an Position 2 der Seitenarme im Difluor-di-2-ethylhexyloxy-POPE 29 angebunden sind, wurde hier verzichtet. Grund ist, dass diese die folgende Synthese sowie Charakterisierung unnötig erschweren würden, andererseits ihr Beitrag zu einer Erhöhung der Löslichkeit allenfalls sehr gering sein dürfte. Abbildung 5-18 zeigt ebenfalls, dass das gewünschte Präpolymer 30 durch eine Sonogashira-Hagihara-Kupplung aus dem bekannten und gut zugänglichen 4,5-Diethynyl-1,2-difluorbenzol 28 sowie dem noch zu synthetisierenden Diiodid 31 darstellbar sein sollte. Die Synthese von letzterer Verbindung wird im Folgenden zunächst näher beschrieben (Abbildung 5-19).

Käufliches Catechol 13 wurde zunächst aus Toluol umkristallisiert und dann in einer Williamson-Ethersynthese nach LANDINI *et. al.*<sup>107</sup> mit 6-Chlorhexanol 32 umgesetzt. Hierfür wurden die Edukte mit Natriumhydroxid in Ethanol gelöst und für 16 Stunden bei 80°C gerührt. Das entstandene Rohprodukt wurde in Chloroform aufgenommen, mit Natronlauge sowie Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Überschüssiges 6-Chlorhexanol 32 wurde im Hochvakuum abdestilliert. Im Destillationssumpf verblieb 6,6'-(1,2-



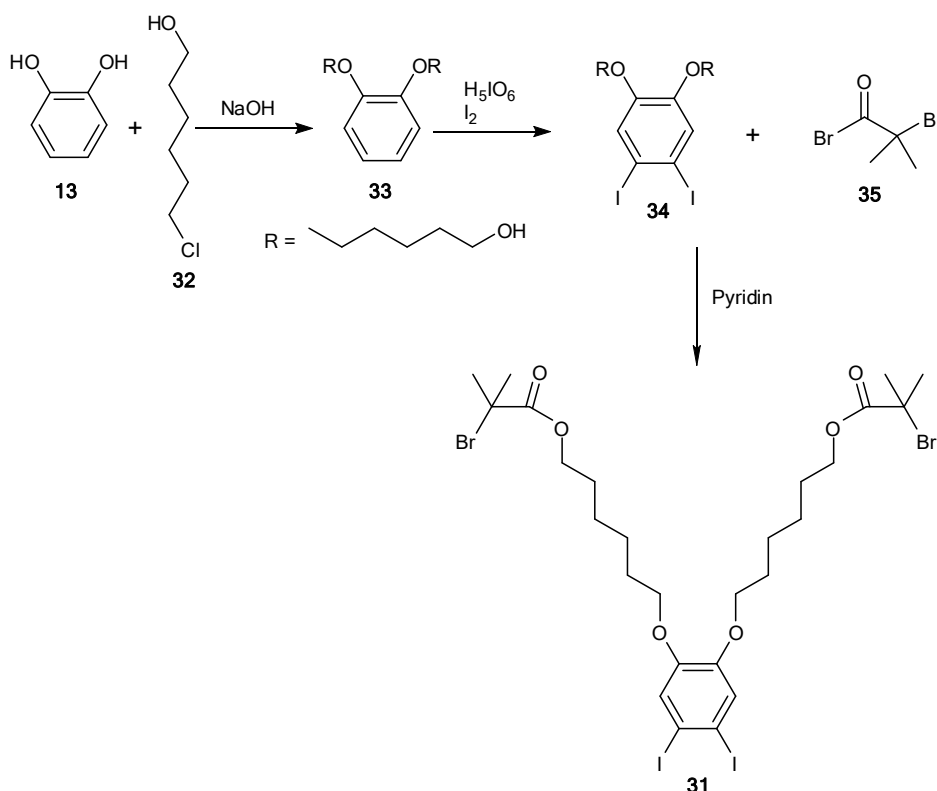


**Abbildung 5-18:** Retrosynthetische Zerlegung des Präpolymers 30, welches mit löslichkeitsvermittelnden OMMA-Armen versehen werden soll.

Phenylenbis(oxy))dihexan-1-ol 33 als cremefarbener Feststoff in guten Ausbeuten. Im Folgeschritt wurde dieser Dialkohol 33 auf die in Abschnitt 5.1.1 ausführlich beschriebene Weise mit Periodsäure und Iod in Methanol umgesetzt. Man erhält 6,6'-(4,5-Diod-1,2-phenylen)bis(oxy)dihexan-1-ol 34 als einen ockerfarbenen, öligen Feststoff, der knapp über Raumtemperatur zu schmelzen beginnt. Dieses Diiodid 34 wurde dann mit Bromisobuttersäure 35 zu dem gewünschten Monomer 31 umgesetzt. Hierzu wurden 34 und 35 in THF gelöst und mit Pyridin versetzt. Diese Mischung wurde bei 70°C für 15 Stunden gerührt. Zugegebenes Wasser hydrolysiert überschüssiges Bromisobuttersäurebromid 35. Es wird mit MTBE extrahiert und die organische Phase mehrmals mit verdünnter Schwefelsäure und halbkonzentrierter Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, um diese von nicht umgesetztem Diiodid 34, entstandener Bromisobuttersäure und restlichem Pyridin zu befreien. So wurde das 6,6'-(4,5-Diod-1,2-phenylen)bis(oxy)bis(hexan-6,1-diyl)bis(2-bromoisobutyrate) 31 als rotbraunes Öl in sehr guten Ausbeuten erhalten.

Im Anschluss wurde das erhaltene Monomer 31 mit dem Dialkin 28 in einer Sonogashira-Hagihara-Kupplung umgesetzt, wie retrosynthetisch in Abbildung 5-18 gezeigt ist. Hierzu wurde wie bei der Synthese des Difluor-di-2-ethylhexyloxy-POPE 29 verfahren, die in Abschnitt 5.1.4 beschrieben wurde. Auch hier ist die Einhaltung der Äquimolarität der Reaktionspartner extrem wichtig, weshalb zuerst das Diiodid 31 eingewogen und aus dessen Masse die nötige Menge des Dialkins 28 berechnet wurde. Auf Grund der geringen Schüttdichte des Dialkins 28 lässt sich dieses nämlich sehr exakt einwiegen. Neben der Verwendung von CuI musste auch hier wieder darauf geachtet werden, einen Pd(0)-Katalysator zu verwenden: Eine entsprechende Pd(II)-Quelle müsste durch das Dialkin 18 erst zum

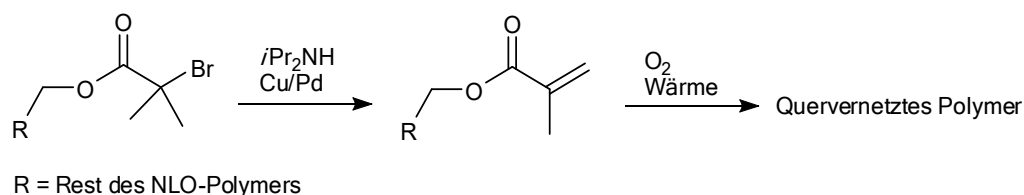




**Abbildung 5-19:** Route zur Darstellung des Monomers 31

aktiven Pd(0)-Katalysator reduziert werden, was die Äquimolarität stören und zu niedrigen Polymerisationsgraden führen würde. Aus diesen Überlegungen heraus wurde auch hier  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  als Katalysator verwendet. Die Reaktion wurde weiterhin mit Diisopropylamin als Base und Lösungsmittel bei Raumtemperatur durchgeführt. Es wurden wieder die für eine Sonogashira-Hagihara-Kupplung so typischen Farbwechsel beobachtet. Darüber hinaus fiel das typische elfenbeinfarbene Diisopropylammoniumiodid aus, und die Reaktionslösung begann zu fluoreszieren, während die ursprüngliche Lösung der Monomeren nicht fluoreszierte.

Die auf die Umsetzung nachfolgende Aufarbeitung erfolgte wie üblich: die Reaktionsmischung wurde am Rotationsverdampfer zunächst eingeeengt, um später leichter die Säulenfiltration durchführen zu können. Im Kolben verblieb hier nun allerdings ein braunschwarzer, gummiartiger Rückstand, der nicht mehr löslich war. Wiederholungen der Reaktion – auch mit veränderten Parametern, wie zum Beispiel dem Zusatz von THF – führten immer zum gleichen Ergebnis. Es muss daher davon ausgegangen werden, dass das Katalysatorsystem die vorhandene Base Diisopropylamin soweit aktiviert, dass sie in der Lage ist, die Bromisobutyrategruppe zu eliminieren. Die dadurch entstandene Methacrylatgruppe würde dann unter dem Einfluss von Sauerstoff und Wärme zu polymerisieren beginnen und das aus der Sonogashira-Hagihara-Kupplung erhaltene Polymer dabei quervernetzen. Dies wurde als die plausible Erklärung für die stets festzustellende Unlöslichkeit sowie die gummiartige Konsistenz (Abbildung 5-20) der Produkte erachtet.

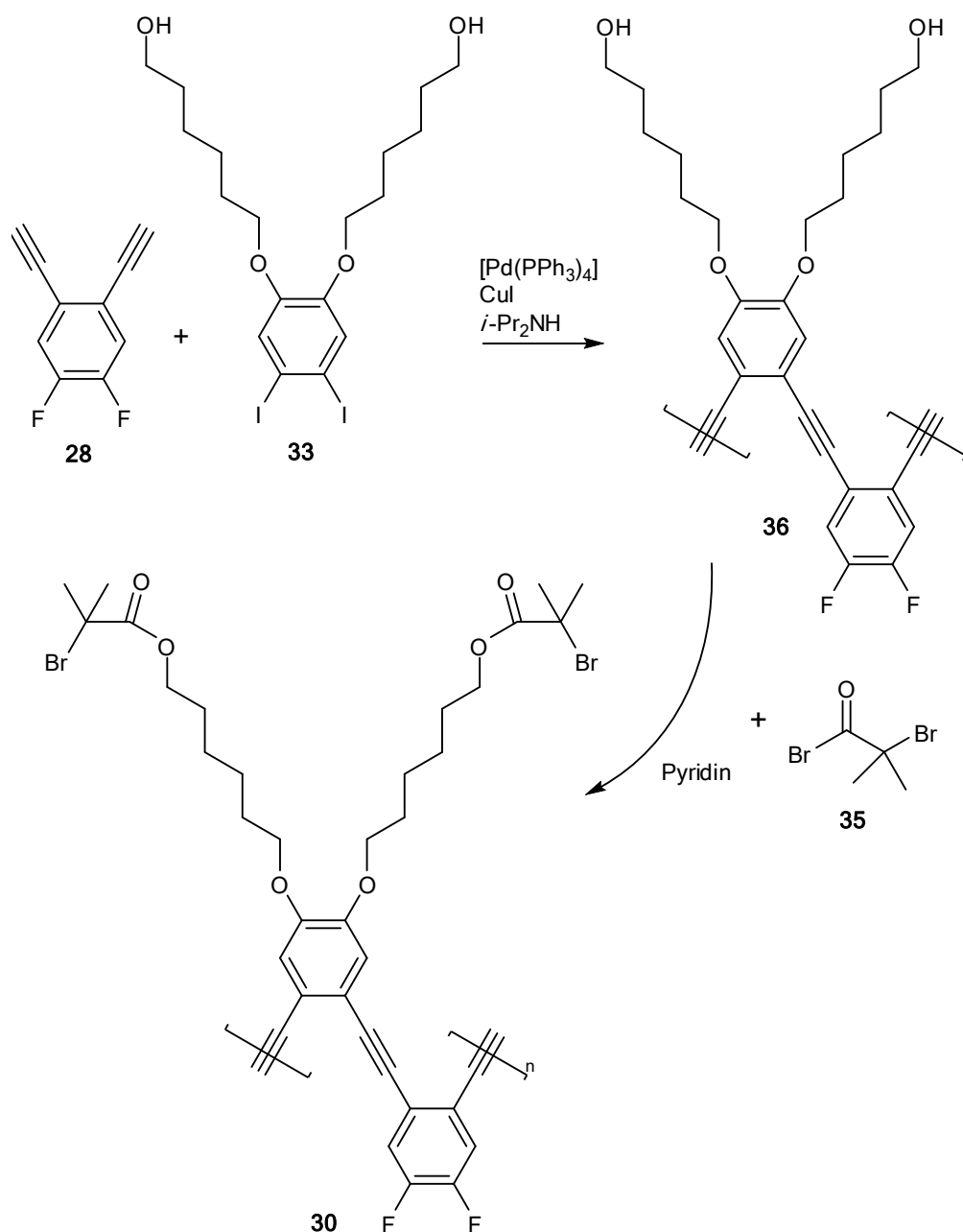


**Abbildung 5-20:** Cu/Pd-katalysierte Eliminierungsreaktion, mit anschließender Quervernetzung über die entstandene Methacrylatgruppe.

Da letztlich keinerlei Möglichkeit gefunden werden konnte, das Rohprodukt zu lösen oder am unlöslich werden zu hindern, und damit spektroskopisch im Detail zu untersuchen, ist die Eliminierung als Grund für die stattgefundenene Nebenreaktion weiterhin nur eine Annahme, wenn auch eine sehr plausible. Ohne die beschriebene Aktivierung der Base durch das Katalysatorsystem würde der  $pK_s$ -Wert von Diisopropylamin für so eine Eliminierung nicht ausreichen.

### 5.2.2. Polymeranaloge Umsetzung des NLO-Polymers mittels ATRP-Starter

Nachdem es nicht möglich gewesen war, durch die „Sonogashira-Hagihara-Polymerisation“ ein Polymer aufzubauen, das bereits die Starterfunktionen für die folgende ATRP als solche enthält, wurde im nächsten Schritt versucht, diese in polymeranalogen Umsetzungen nachträglich an das zunächst gebildete NLO-Polymer anzubringen. Hierzu wurde 6,6'-(1,2-Phenylbis(oxy))dihexan-1-ol 33 mit 4,5-Diethinyl-1,2-difluorbenzol 28 in einer Sonogashira-Hagihara-Kupplung umgesetzt. Hierbei wurde, wie bei den vorangegangenen Polymerisationen, das Diiodid 33 sehr exakt eingewogen und in Kenntnis von dessen genauer Stoffmenge dann das Katalysatorsystem bestehend aus Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) sowie CuI und Dialkin 28 zugeführt. Die anschließende Reaktion verlief wieder wie erwartet erfolgreich. Das damit entstandene Difluor-di-6-hydroxohexyloxy-POPE 36 sollte im Folgeschritt polymeranalog mit Bromisobuttersäurebromid 35 zum gewünschten NLO-Polymer 30 umgesetzt werden (Abbildung 5-21). Da dieser Schritt analog zur Synthese des Diiodids 31 geplant war, sollte das Problem der Eliminierung und anschließender Vernetzung nun nicht mehr auftreten. Bei der Aufarbeitung des Difluor-di-6-hydroxohexyloxy-POPE 36 war es jedoch trotz intensiver Bemühungen nicht möglich, ein Lösungsmittel zu finden, das das Produkt lösen konnte. Leider musste damit diese ansonsten sehr erfolgversprechende Syntheseroute bereits auf der Stufe des Difluor-di-6-hydroxohexyloxy-POPE 36 verworfen werden. Im Gegensatz zum im vorangegangenen Abschnitt 5.2.1 beschriebenen Problem handelte es sich bei dem Produkt hier nicht

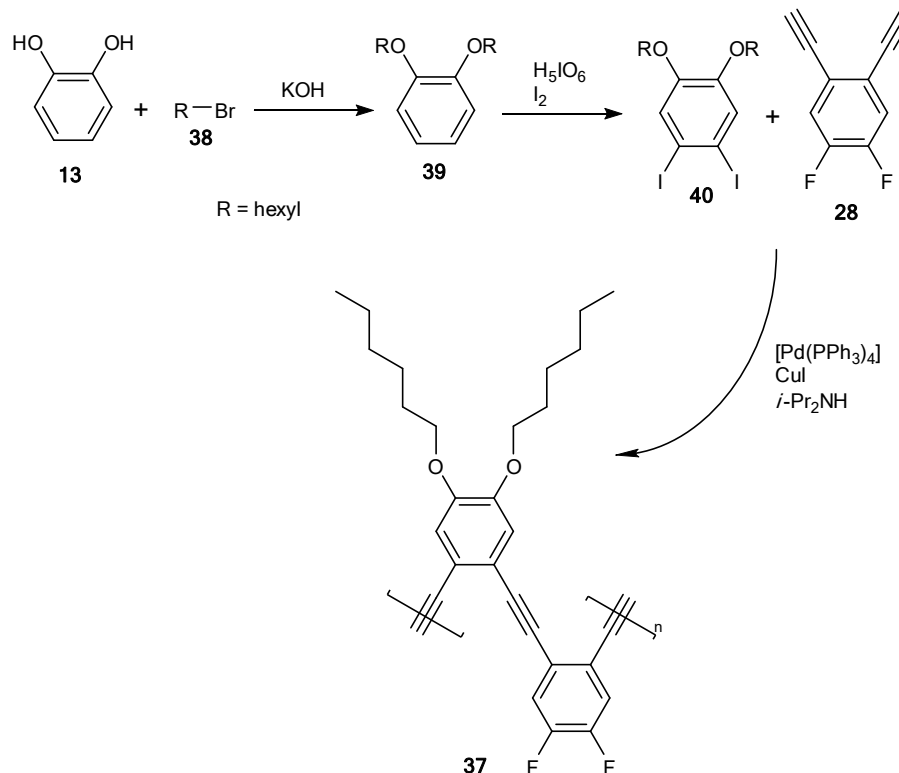


**Abbildung 5-21:** Syntheschema zur Darstellung des gewünschten Präpolymers 30 über eine polymer-analoge Umsetzung eines Difluor-di-6-hydroxyhexyloxy-POPE 36.

um eine schwarze, gummiartige Masse. Es muss hier daher auch nicht von einer Quervernetzung ausgegangen werden, die das eigentlich gut lösliche Material unlöslich werden lässt. Die hier festgestellte Unlöslichkeit scheint also vielmehr ein intrinsisches Problem des erzeugten Produktes zu sein und damit seine Ursache im Moleküldesign zu haben. Da an dieser Stelle vermutet wurde, dass die Moleküle zumindest in kleinsten Mengen beziehungsweise geringsten Konzentrationen doch löslich sind, wurde versucht, eine Aufschlammung des Materials mit Bromisobuttersäurebromid 35 umzusetzen. Die Hoffnung war, dass sich die jeweils in Lösung befindlichen Bestandteile wunschgemäß umzusetzen, andere Eduktfraktionen nachgelöst werden und so sukzessive das Reaktionsgeschehen

auf die Seite der löslichen Form verschoben wird. Dieser Versuch wurde trotz der Möglichkeit gewagt, dass auf Grund der schlechten Löslichkeit der Polymerisationsgrad des Polymers 36 extrem gering sein würde. Hier ging es zunächst um den Nachweis der grundsätzlichen Gangbarkeit einer solchen Strategie. 36 wurde demnach in Anwesenheit von Pyridin, THF und Bromisobuttersäurebromid 35 über Nacht bei 80°C gerührt. Leider konnte danach kein Produkt 30 isoliert werden. Da auch modifizierte Reaktionsführungen das Ergebnis nicht veränderten, wurden diese Versuche letztlich ebenfalls aufgegeben.

Difluor-di-6-hydroxyhexyloxy-POPE 36 unterscheidet sich in zwei Punkten von dem Modellpolymer Difluor-di-2-ethylhexyloxy-POPE 29, welches exzellente Lösungseigenschaften aufweist. Zum Einem verfügt das Modellpolymer 29 über eine Verzweigung in jeder Seitenkette. Es ist bekannt, dass verzweigte Seitenketten vielfach eine bessere löslichkeitsvermittelnde Wirkung haben als streng lineare. Die Argumentation läuft in der Regel darauf hinaus, dass die Verzweigungsstelle die Ausbildung von „Seitenkettenkristallinität“ verhindert und so der die Löslichkeit befördernden entropischen Seite mehr Gewicht gibt. Zum anderen verfügt 29 über keine Alkoholgruppen am Ende der Seitenketten, die über Wasserstoffbrückenbildung eine Löslichkeit wieder verschlechtern könnten.

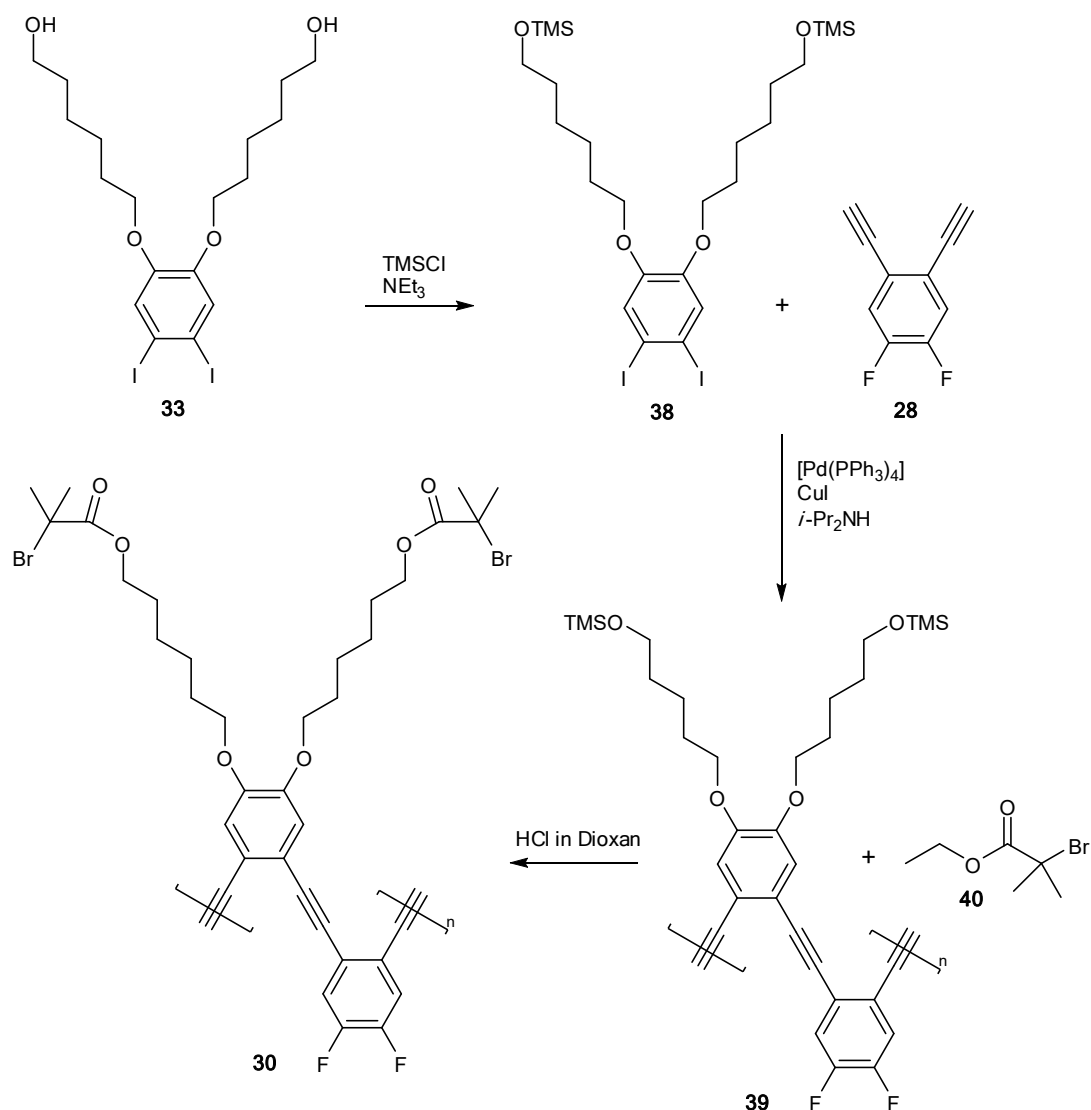


**Abbildung 5-22:** Syntheschema zur Darstellung des Modellpolymers Difluor-di-hexyloxy-POPE 37

---

Um der Ursache für die Unlöslichkeit fundiert auf den Grund zu gehen, musste ein Difluor-di-hexyloxy-POPE 37 synthetisiert und auf seine Lösungseigenschaften untersucht werden. Sollte es sich als nicht löslich erweisen, läge es nahe anzunehmen, dass die Verzweigung der 2-Ethylhexyl-Seitenketten einen so erheblichen Zugewinn an Konformationentropie beisteuert, dass unverzweigte Ketten gar keine Option sein können. Sollte das Difluor-di-hexloxy-POPE 37 dagegen gut löslich sein, wäre es so gut wie sicher, dass die Alkoholgruppen am Ende der Seitenketten für die Unlöslichkeit des Difluor-di-6-hydroxohexyloxy-POPE 36 verantwortlich sind. Analog des Schemas aus Abbildung 5-4 wurde daher ein Difluor-di-hexloxy-POPE 37 synthetisiert. Die Route ist in Abbildung 5-22 gezeigt.

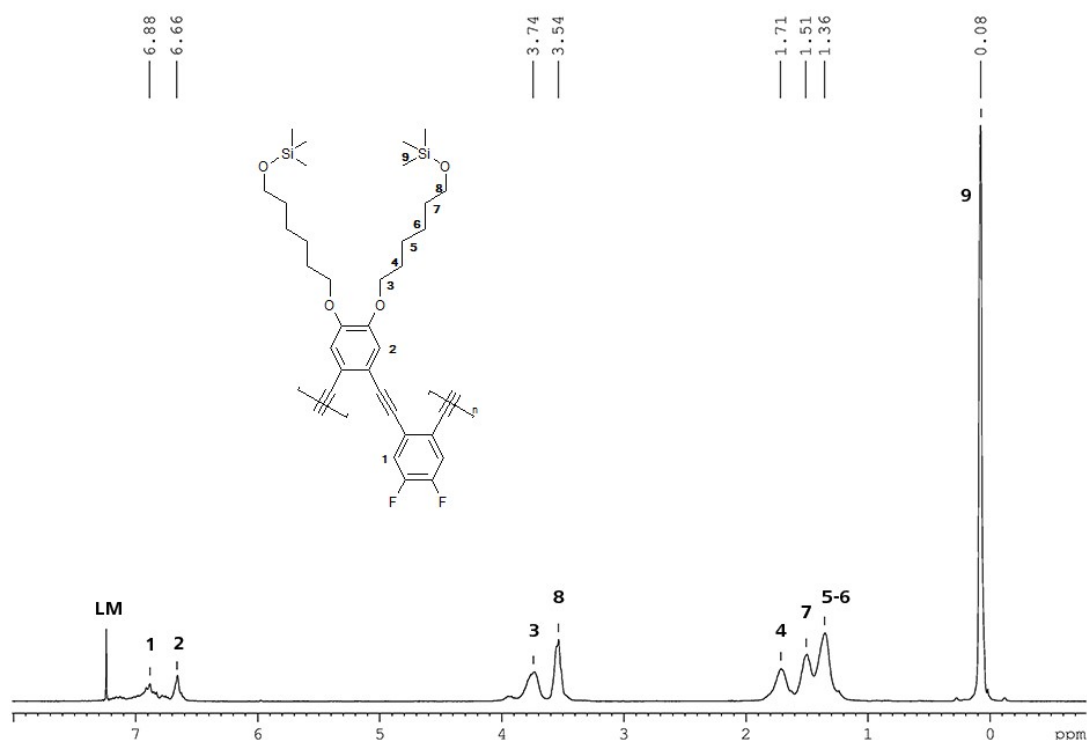
Ausgegangen wurde auch hier von frisch umkristallisiertem Catechol 13, das in einer klassischen nukleophilen Substitution mit Bromhexan 38 umgesetzt wurde. Dazu war Catechol 13 mit einem Überschuss an KOH in entgastem Dimethylsulfoxid (DMSO) gelöst und eine Stunde bei Raumtemperatur unter Argon gerührt worden. Die Reaktionsmischung färbte sich dabei grün. Es wurde danach unter Eiskühlung Bromhexan 38 zugeführt und anschließend 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Wasser geschüttet und die entstehende wässrige Phase mit MTBE extrahiert. Aus den vereinigten organischen Phasen konnte das DMSO mit gesättigter Kochsalzlösung durch Extraktion entfernt und über Natriumsulfat getrocknet werden. Erhalten wurde 1,2-Bis(hexyloxy)benzol 39 in Form eines klaren gelblichen Öls. Dieses wurde mit Periodsäure und Iod zum 1,2-Bis(hexyloxy)-4,5diiodbenzol 40 umgesetzt. Diese Reaktion sowie auch die Aufarbeitung erfolgten analog wie bei der Darstellung des 1,2-Diiod-4,5-dimethoxybenzols 10 (Abschnitt 5.1.1). Es wurde ein klares, leicht bräunliches Öl in sehr guter Ausbeute erhalten. In der sich anschließenden Sonogashira-Hagihara-Kupplung wurde das Diiodid 40 mit dem bekannten Dialkin 28 auf die für Polymerisationen übliche Weise umgesetzt. Die Reaktion verlief wieder wie gewohnt und gewünscht. Die üblichen Farbänderungen, die eintretende Fluoreszenz sowie das ausfallende Diisopropylammoniumiodid waren eindeutig zu beobachten. Nach Entfernen der Katalysatorreste sowie des Diisopropylammoniumiodids wurde eine braune filmbildende Substanz erhalten, die sich als gut löslich erwies und deren Lösung fluoreszierte. Ohne weitere Aufarbeitungsschritte wurde das Reaktionsprodukt NMR-spektroskopisch untersucht. Neben den für Polymere typischen Signalverbreiterungen sind vor allem im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum die üblichen Signale für das POPE-Backbone zu sehen. Auf Grund des Reaktionsverlaufes, der Erfahrungen aus früheren Sonogashira-Hagihara-Polykondensationen und den Schlüsselsignalen im Roh-NMR-Spektrum, wurde das hier synthetisierte Polymer Difluor-di-hexloxy-POPE 37 NMR-spektroskopisch sowie gelpermeationschromatographisch nicht vollständig charakterisiert. Ziel dieser Reaktion war es lediglich zu erkennen, ob das Kupplungsprodukt der Monomere 40 und 28 löslich ist. Dies war überzeugend bewiesen worden. Der Grund für die Unlöslichkeit des Difluor-di-6-hydroxohexyloxy-POPE 36 liegt also aller Wahrscheinlichkeit nach in den terminalen Alkoholgruppen. Dies wäre bei weitem nicht der



**Abbildung 5-23:** Syntheseroute zum gewünschten Polymer 30 über ein TMS-geschütztes Präpolymer 39

erste Fall, wo sich gerade durch Alkoholfunktionen massive Löslichkeitsprobleme ergeben.

Im Folgeschritt wurde untersucht, ob das Einführen von Schutzgruppen zur Kaschierung der Hydroxyfunktionalitäten weiterhelfen können. Fände man eine Schutzgruppe, die stabil genug ist, die übliche Aufarbeitung von Sonogashira-Hagihara-Kupplungen zu überstehen, aber schwach genug gebunden wäre, bei der polymeranalogen Umsetzung mit Bromisobuttersäurebromid 35 *in situ* entschützt zu werden, könnte die Synthese zum gewünschten Polymer 30 noch funktionieren. Da die übliche Aufarbeitungsprozedur nach Sonogashira-Hagihara-Kupplungen unter sehr milden Bedingungen verläuft, wurde mit der Trimethylsilylgruppe eine der schwächsten Alkoholschutzgruppen gewählt (Abbildung 5-23). Hierfür wurde das bereits bekannte 6,6'-(1,2-Phenylenbis(oxy))dihexan-1-ol



**Abbildung 5-24:**  $^1\text{H}$ -NMR von Di-fluor-di-6-(trimethylsilyloxy)-hexyloxy-POPE 39

33 mit Trimethylsilylchlorid umgesetzt. Dazu wurde der Dialkohol 33 in Dichlormethan gelöst und mit der Base Trimethylamin versehen. Diese Mischung wurde im Eisbad gerührt und über 30 Minuten Trimethylsilylchlorid zugetropft. Anschließend wurde bei Raumtemperatur weitere 1,5 Stunden gerührt. Aus der Reaktionsmischung wurden überschüssiges Edukt sowie Nebenprodukte mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung sowie gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum konnte der TMS-geschützte Alkohol 38 in sehr guten Ausbeuten isoliert werden. Dieser wurde unter Zuhilfenahme des in Abschnitt 5.1.4 ausführlich beschriebenen Syntheseprotokolls für Polymere nach Sonogashira-Hagihara mit 4,5-Diethinyl-1,2-difluorbenzol 28 umgesetzt. Die Beobachtungen waren identisch mit denen der zuvor beschriebenen Synthese zum Difluor-di-2-ethylhexyloxy-POPE 29. Die Aufarbeitung erfolgte analog mit der einen Ausnahme, dass bei der Filtration über Kieselgel *n*-Hexan : Ethylacetat im Verhältnis 4:1 als Eluent verwendet wurde. Abbildung 5-24 zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des erhaltenen Difluor-di-6-(trimethylsilyloxy)-hexyloxy-POPE 39, Abbildung 5-25 das entsprechende  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. Gemeinsam klären beide die Konstitution des Zielmoleküls strukturell vollständig auf. Das nun erhaltene Di-fluor-di-6-(trimethylsilyloxy)-hexyloxy-POPE 39 wurde mit Bromisobuttersäureethylester 40 und Chlorwasserstoff in Dioxan für eine Stunde bei  $105^\circ\text{C}$  gerührt. Das gewünschte Polymer 30 konnte jetzt allerdings leider nicht isoliert werden. Anstatt Zeit in die Fehlersuche zu investieren, wurde die dritte verbleibende Strategie zur Erreichung von Polymer 2 gewählt. Hierzu

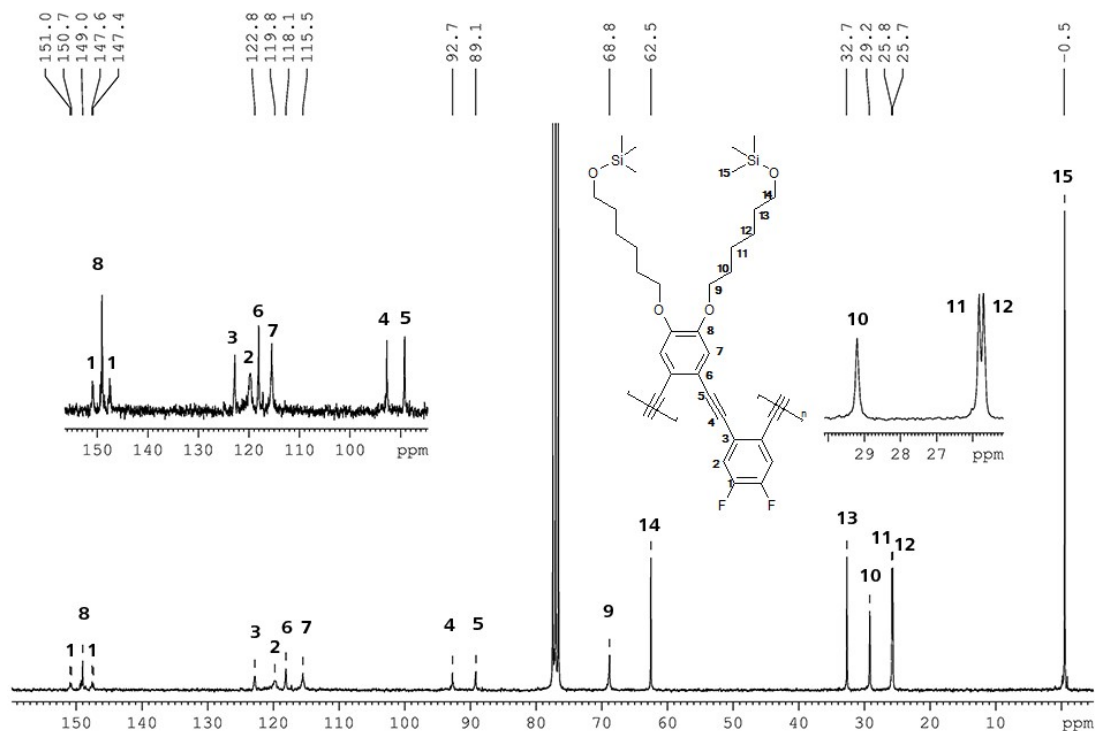


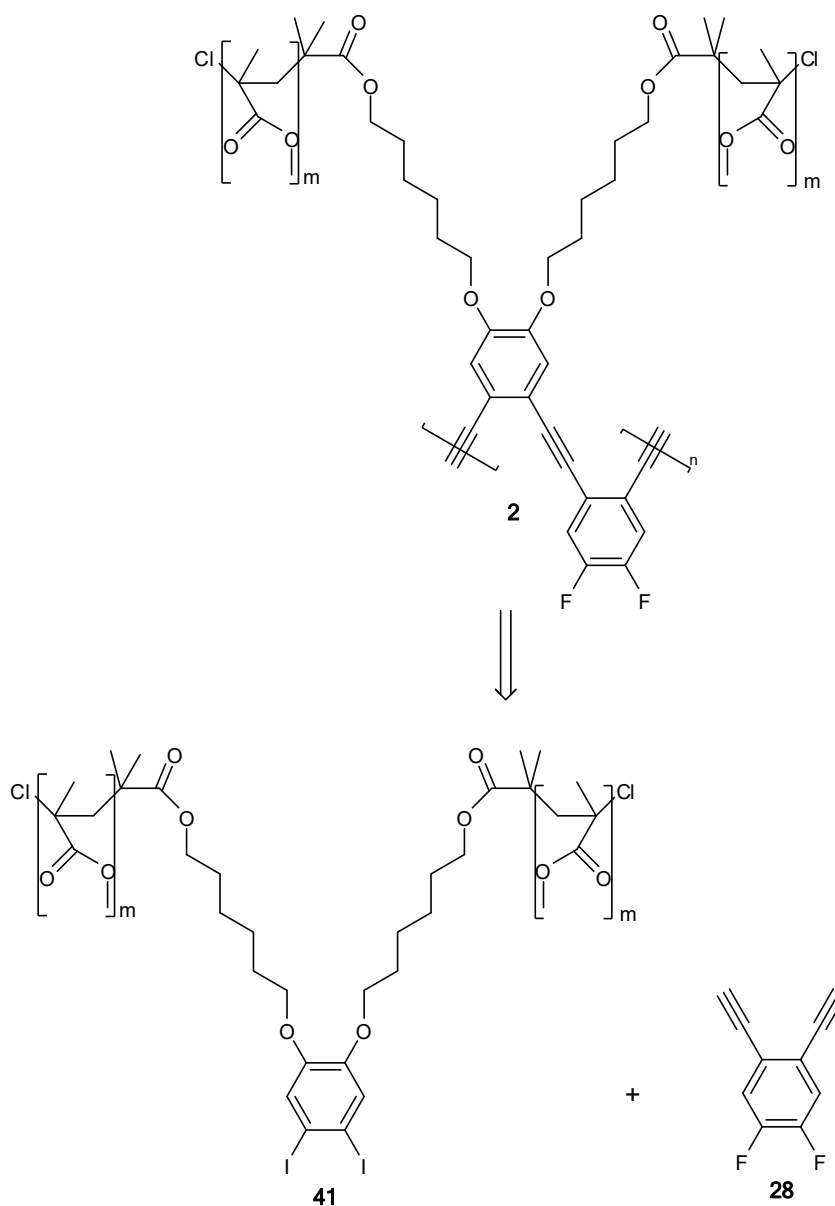
Abbildung 5-25:  $^{13}\text{C}$ -NMR von Di-fluor-di-6-(trimethylsilyloxy)-hexyloxy-POPE 39

wurde als nächstes versucht das NLO-Polymer aufzubauen, indem das donorgruppentragende Monomer bereits die löslichkeitsvermittelnden OMMA-Reste trägt

### 5.2.3. Aufbau eines NLO-Polymers über Monomere mit löslichkeitsvermittelnden OMMA-Seitenketten

Die letzte in dieser Synthesekonzeption noch verbleibende Alternativroute, um zum gewünschten Polymer 2 zu kommen, ist die Verwendung eines Donormonomers 41, an dem sich bereits die löslichkeitsvermittelnden OMMA-Seitenketten befinden (Abbildung 5-26). Diese Route ist allerdings ebenfalls problembehaftet. Wie bereits früher erwähnt, handelt es sich um eine Sonogashira-Hagihara-Kupplung, die direkt zum finalen Produkt führt und für die es als AA/BB-Polykondensation unumgänglich ist, die beiden Monomere hoch präzise äquimolar einzusetzen. Das Monomer 41 ist allerdings seinerseits bereits ein höhermolekulares Oligomer mit zusätzlich einer gewissen Molmassenverteilung. Dies erschwerte das Einstellen eines korrekten Verhältnisses der miteinander umzusetzenden „Monomer“-bausteine massiv. Besonders die relativ kleinen Ansätze im Labormaßstab

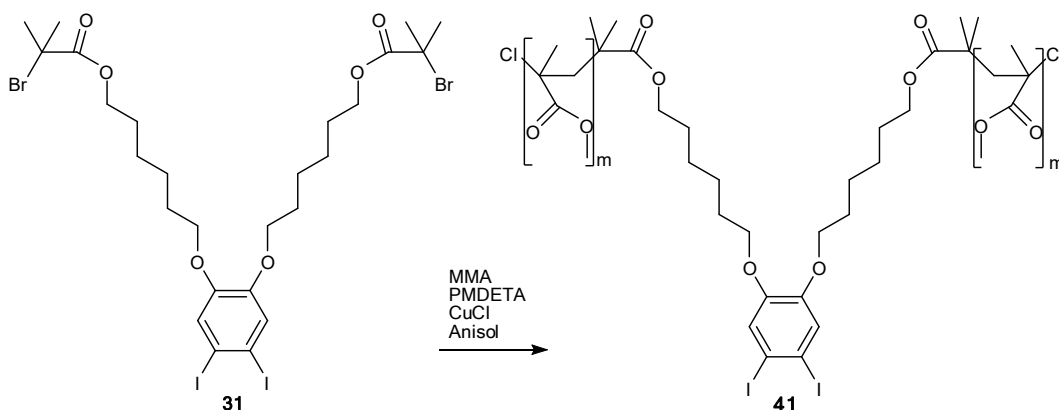




**Abbildung 5-26:** Retrosynthese vom gewünschten Polymer **2** über ein Monomer, das bereits die löslichkeitsvermittelnden Seitenketten trägt **41**

verschärfen die Situation zusätzlich. Würden diese Reaktionen bezüglich der Ansatzgröße hingegen ein halbertechnisches Niveau erreichen, könnten sich diese Probleme schnell relativieren. Dies gilt insbesondere, da dann leicht die Möglichkeit besteht, eines der Monomere nachzudosieren, sollte dies vonnöten sein. Da im Rahmen dieser Arbeit aber nur Laboransätze im Grammbereich möglich waren, musste dieser Problematik größte Aufmerksamkeit beigemessen werden.

Um die löslichkeitsvermittelnden Seitenketten einzubringen, wurde aus den schon diskutierten Gründen die ATRP verwendet (Abbildung 5-27). Mit ihr sind grundsätzlich



**Abbildung 5-27:** Synthese zum Monomer 41 für die finale Polymerisation

Polydispersitätsindizes (PDI) von unter 1,1 möglich. Ein positiver Nebeneffekt der ATRP wäre weiterhin, dass ein durch sie hergestelltes seitenständiges Pfropfpolymer oder -oligomer auch später wieder als Grundlage für eine weitere Polymerisation zur nachträglichen Verlängerung der Seitenketten genutzt werden könnte. Dies könnte den unschätzbaren Wert haben, dass man das Wirts- oder Matrixpolymer sogar vollständig auf das Gast- oder NLO-Funktionspolymer aufpolymerisieren könnte, sollte das gewünschte Polymer 2 trotz aufgepfropfter PMMA-Seitenketten immer noch nicht mit PMMA-Homopolymer mischbar sein.

Ausgegangen wurde experimentell vom 6,6'-(4,5-Diod-1,2-phenylen)bis(oxy)bis(hexan-6,1-diyl)bis(2-brom-2-methylpropanoat) 31, das als Makroinitiator für die ATRP mit MMA zu nutzen ist (Abbildung 5-27). Der Einfachheit halber wird 31 im weiteren Verlauf der Arbeit lediglich als Makroinitiator oder mit seiner Substanznummer bezeichnet, das resultierende Produkt 41 als Makromonomer oder ebenfalls mit seiner Substanznummer. Als Katalysator diente CuCl mit *N,N,N',N',N''*-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA), als Lösungsmittel für die Polymerisation schließlich Anisol. Konkret wurde in der Glovebox unter Stickstoffatmosphäre Makroinitiator 31, entstabilisiertes und entgastes MMA sowie CuCl in ebenfalls entgastem Anisol in einen Schlenkkolben mit Rührfisch und Gummiseptum gelöst. Die Menge an MMA wurde so berechnet, dass das zu erwartende Produkt bei vollständigem Umsatz 10 MMA-Einheiten pro Seitenarm trägt. Um die Reaktion zu starten, wurde PMDETA zugegeben und der Schlenkkolben unter Argonatmosphäre in ein auf 90°C vorgeheiztes Ölbad positioniert. Es wurde für eine Stunde gerührt, das entstandene Produkt dann aus *n*-Hexan gefällt. Um Kupferreste zu entfernen, wurde mit THF über Aluminiumoxid (basisch Brockmann I 50-200  $\mu\text{m}$ ) filtriert. Das THF wurde entfernt, das erhaltene Produkt in Dichlormethan aufgenommen und anschließend erneut aus *n*-Hexan gefällt.

---

Von dem erhaltenen Produkt wurde mittels Gelpermeationschromatographie ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 3671 g/mol bestimmt. Erwartet worden war jedoch eine Molmasse von ca. 2800 g/mol. Es galt nun, diese Abweichung zu erklären. Zum einen ist darauf hinzuweisen, dass die GPC-Auswertung gegen Polystyrol als Standard kalibriert wurde. Da Polystyrol für ein gegebenes Molekulargewicht vermutlich über ein anderes hydrodynamisches Volumen verfügt als das Makromonomer 41, wäre es verwunderlich gewesen, für  $M_n$  einen Wert von genau 2800 g/mol zu bestimmen. Eine Abweichung von 24% scheint jedoch zu groß, als dass sie alleine auf den Effekt suboptimaler Kalibrierstandards zurückzuführen wäre. Hinzu kommt, dass ein für die ATRP untypisch hoher PDI von 1,29 festgestellt wurde. Diese Daten lassen somit den Schluss zu, dass nicht an allen Bromisobutyrat-Gruppen eine Polymerisation gestartet wurde, und dass die nicht umgesetzten Makroinitiatoren in der Aufarbeitung abgetrennt wurden.

Um einen praktischen Fehler bei der Durchführung der Reaktion ausschließen zu können, wurde der Ansatz wiederholt. Das Ergebnis wich mit einem  $M_n$  von 4468 g/mol und einem PDI von 1,37 allerdings noch weiter von den erwarteten Werten ab als beim ersten Versuch.

Auf Grund dessen, dass die GPC letztlich doch nur eine Relativmethode zur Bestimmung des Molekulargewichts ist und ein Fehler durch die Kalibrierung gegen PS fast zwangsläufig vorliegt, wenn man nicht den Weg über die universelle Kalibrierung beschreitet oder Lichtstredetektoren einsetzt, wurde zunächst nicht versucht, die Reaktionsparameter weiter zu ändern, um einen niedrigeren PDI sowie  $M_n$ -Werte näher am Erwartungswert zu erzielen. Vielmehr wurde versucht, über verschiedene Methoden einen Stoffmengenanteil von Iodaten im Makromonomer 41 zu bestimmen. Dieser Stoffmengenanteil würde ein äquimolares Einsetzen des Makromonomers 41 in der abschließenden Sonogashira-Hagihara-Polykondensation ermöglichen.

Hierfür bietet sich unter anderem die UV/vis-Spektroskopie (UV: ultraviolett, vis: visible) an. Die UV/vis-Spektroskopie beruht auf dem Prinzip, dass Elektronen aus bindenden  $\sigma$ - und  $\pi$ -Molekülorbitalen oder nichtbindenden n-Orbitalen in leere antibindende  $\sigma^*$ - und  $\pi^*$ -Molekülorbitale angehoben werden können. Besonders interessant sind hierbei die  $n \rightarrow \pi^*$ - und  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge, die in dem instrumentell einfach zugänglichen Wellenlängenbereich von 200 – 800 nm angeregt werden können. Der für die Anregung nötige Teil des einstrahlenden Lichts ist proportional zur Menge (Konzentration und Weglänge) der bei einer bestimmten Wellenlänge absorbierenden Gruppen. Dieses Verhalten wird über das LAMBERT-BEER'sche Gesetz (Gleichung 5-1) beschrieben.

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad 5-1$$

E ist hierbei die so genannte Extinktion. Sie ist definiert als der negativ dekadische Logarithmus der Transmisson T (Gleichung 5-2), die wiederum der Quotient aus der

---

Lichtintensität des aus dem absorbierenden Medium austretenden Lichts  $I$  und des dort zuvor einstrahlenden Lichts  $I_0$  ist (Gleichung 5-3).  $\varepsilon$  ist der molare Extinktionskoeffizient, der eine Stoffkonstante ist, während  $c$  die Stoffmengenkonzentration und  $d$  die Schichtdicke (das heißt die Weglänge des Lichtes im absorbierenden Medium) ist.

$$E = -\log T \quad 5-2$$

$$T = \frac{I}{I_0} \quad 5-3$$

Beim Heranziehen der UV/vis-Spektroskopie zur Lösung dieses speziellen Problems wird von der realistischen Annahme ausgegangen, dass die OMMA-Reste am Makromonomer weit genug von der Aryleinheit entfernt sind, so dass diese von deren Anwesenheit unbeeinflusst bleibt. Mit anderen Worten, es wird davon ausgegangen, dass die Aryleinheit des Makroinitiators bei derselben Wellenlänge mit demselben molaren Extinktionskoeffizienten Licht absorbiert wie die des Makromonomers. Dies erscheint realistisch und zulässig, weil die unmittelbare chemische und elektronische Umgebung in den beiden zu vergleichenden Fällen nahezu identisch ist.

Nun kann bei bekannter Konzentration  $c$  und Schichtdicke  $d$  die Extinktion  $E$  des Makroinitiators 31 gemessen werden. Über das LAMBERT-BEER'sche Gesetz wird dann der molare Extinktionskoeffizient  $\varepsilon$  errechnet. In einer zweiten Messung wird ein UV-Spektrum des Makromonomers 41 aufgenommen. Es zeigt, wie auch der Makroinitiator 31 eine Bande mit einem Maximum bei 253 nm, was die getroffene Annahme der gleichen Absorptionen zu bestätigen scheint. Bei dieser Wellenlänge wird die Extinktion einer Lösung mit definierter Massenkonzentration des Makromonomers 41 vermessen. Da die Schichtdicke bekannt und gleich ist, und  $\varepsilon$  bei der betreffenden Wellenlänge ebenfalls als gleich angenommen werden darf, kann mit der gemessenen Extinktion über das LAMBERT-BEER'sche Gesetz eine Stoffmengenkonzentration an 41 ausgerechnet werden. Dies ist streng genommen nicht die Stoffmengenkonzentration des gesamten Moleküls, sondern nur die der Aryleinheiten. Der Quotient aus dieser Stoffmengenkonzentration und der Massenkonzentration der untersuchten Lösung gibt nun den Stoffmengenanteil Aryleinheiten pro Gramm Makromonomer an. Da jede Aryleinheit des Makromonomers zwei Iodsubstituenten enthält, die mit den beiden Alkylsubstituenten des zweiten Monomers 28 reagieren, kann über diese Konzentration in einer Sonogashira-Hagihara-Polykondensation relativ leicht Äquimolarität hergestellt werden.

Was in der Theorie einfach erscheint, scheiterte in der Praxis daran, dass in den Spektren keine Absorptionsbande gefunden werden konnten, die für die Aryleinheit spezifisch und linear von der Konzentration abhängig war, obwohl großen Wert darauf gelegt wurde, dass die Extinktionswerte der Proben alle in dem Bereich des LAMBERT-BEER'schen Gesetz mit höchster Genauigkeit lagen ( $E = 0,2 - 0,7$ ). Damit sind die UV/vis-Spektren nicht auswertbar.

---

In einem weiteren Satz an Versuchen wurde die NMR-Spektroskopie als Methode zur Konzentrationsbestimmung der funktionellen Gruppen herangezogen. Ziel war es, über die Endgruppenanalyse eines zuvor dargestellten Polymers dessen exakten Polymerisationsgrad zu bestimmen. Dieser wird vermutlich nicht allzu hoch sein. Über diesen Wert kann dann – unter Vernachlässigung anderer Einflussgrößen – mit Hilfe der CAROTHERS-Gleichung (Gleichung 4-7) das bei dieser Musterreaktion gegebene stöchiometrische Verhältnis  $r$  nachträglich bestimmt werden. Da die exakten Massen der eingesetzten Monomere bekannt sind, kann über Gleichung 4-8 die Stoffmenge an Iodgruppen pro Gramm Makromonomer bestimmt werden.

Für eine Endgruppenanalyse benötigt man gut zu identifizierende NMR-aktive Kerne. Bei Betrachtung des Zielmoleküls 2 sowie des Katalysezyklus der Sonogashira-Hagihara-Kupplung, fällt auf, dass die Endgruppen aus Kohlenstoffatomen bestehen. Aufgrund der geringen natürlichen Häufigkeit des  $^{13}\text{C}$ -Kerns ist eine quantitative Bestimmung mit hinreichender Genauigkeit ausgeschlossen. Das Polymer muss also mit einer gut detektierbaren Gruppe terminal modifiziert werden. Als Endcappingreagenz wurde Phenylacetylen verwendet.

Es wurden insgesamt 3 Polymerisationen gemäß Abbildung 5-26 durchgeführt. Hierbei wurde das Diiodid in 5%-igem, 10%-igem und 20%-igem Überschuss eingesetzt. Die Reaktionen wurden nach dem üblichen und im Abschnitt 5.1.4 ausführlich beschriebenen Syntheseprotokoll durchgeführt. Nach jeweils 3-stündiger Reaktionszeit wurde ein großer Überschuss Phenylacetylen zugesetzt, um mit den übrigen Iodsubstituenten zu reagieren. Die Reaktionsmischungen wurden über Nacht gerührt. Im Anschluss wurde bezogen auf den Pd-Katalysator die zehnfache Menge des Liganden *N,N*-Diethyl-phenylazothioformamid zugegeben, um eventuell ausgefallenes Palladium in Lösung zu bringen, das die spätere NMR-spektroskopische Untersuchung stören könnte. Die Reaktionsmischung wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, danach das entstandene Diisopropylammoniumiodid abfiltriert und die entstandenen Polymere aus Methanol gefällt. Die abschließende NMR-spektroskopische Auswertung brachte nicht die gewünschten Ergebnisse. Es zeigte sich zum einen, dass der extrem große Anteil an aliphatischen Protonen dafür sorgt, dass die aromatischen Protonen im Signalrauschen nahezu untergehen. Zum anderen sind die Signale der Phenylacetylen-Endgruppen nicht ausreichend von den phenylischen Signalen des polymeren Rückgrats getrennt, um isoliert auswertbar zu sein. Es wurde allerdings davon abgesehen, die ebenfalls üblichen alkyl- und alkoxy-substituierten Phenylacetylene als Endcappingreagenzien zu verwenden, da zu vermuten ist, dass die entsprechenden aliphatischen Signale von denen der Polymerseitenkette ebenfalls nicht zu unterscheiden sind.

Die Analyse des Stoffmengenanteils an Iodsubstituenten pro Gramm Makromonomer wurde daher an dieser Stelle beendet, um sich fokussiert nochmals der zuvor zurück gestellten Frage zu widmen, wie man die Parameter der ATRP dahingehend modifizieren

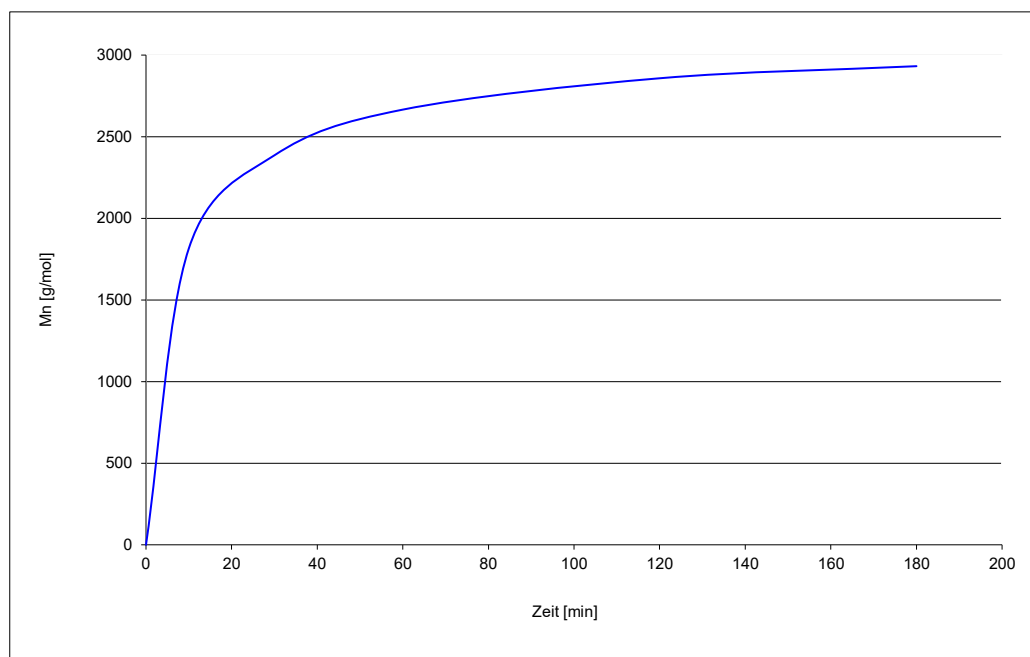
---

könnte, dass man exakter das gewünschte zahlenmittlere Molekulargewicht einstellen kann. Zur Lösung dieser Probleme wurde ergänzenden in Modellreaktionen versucht, ein OMMA mit möglichst exakt 10 Wiederholungseinheiten in einer ATRP mit Bromisobuttersäure-*tert*-butylester als Initiator darzustellen. Hierfür wurden MMA und der Initiator in unterschiedlichen Verhältnissen eingesetzt. Der Katalysator, der zu gleichen Teilen aus CuCl und einem Liganden besteht, wird zum Initiator im Verhältnis 1:1 zugegeben. Im Folgenden werden die Ergebnisse der einzelnen Reaktionen diskutiert, die auch in Tabelle 5.1 gezeigt sind.

Im ersten Versuch wurden MMA und der Initiator im Verhältnis 10:1 eingesetzt. Hierfür wurden CuCl und THF vorgelegt und gerührt. Nach Zugabe des Liganden PMDETA hatte sich das CuCl vollständig gelöst. Danach wurde entstabilisiertes MMA hinzugefügt und zur Siedetemperatur des THFs (66°C) erwärmt. Im Anschluss wurde entgaster Initiator schnell zugegeben und für 1 Stunde gerührt. Nach Abkühlen des Reaktionsansatzes auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung mit THF über Aluminiumoxid filtriert, um den Katalysator zu entfernen. Das Filtrat wurde eingeengt und abschließend aus *n*-Hexan gefällt. Hierbei wurde mit einem  $M_n$  von 2682 g/mol ein um mehr als den Faktor 2 zu großes OMMA synthetisiert. Es ist zu vermuten, dass in diesem Ansatz die Initiierung nicht vollständig erfolgte und das vorhandene MMA zu schnell abreagiere.

In Abbildung 4-7 sieht man, dass das Gleichgewicht zwischen deaktivierter und aktivierter Spezies ein ganz entscheidender Aspekt der ATRP ist. Wichtig ist unter anderem, dass sich dieses Gleichgewicht schnell im Vergleich zum weiteren Reaktionsfortschritt (Kettenwachstum) einstellt. Durch Zugabe von  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen zu Beginn der Reaktion sorgt man dafür, dass sich das Gleichgewicht schneller einstellt und stärker auf der Seite der deaktivierten Spezies liegt<sup>108</sup>. Die Reaktion wurde zunächst mit einem Zusatz von 20%  $\text{CuCl}_2$  bezogen auf die eingesetzte Menge CuCl wiederholt (Reaktion Nr. 2). Mit einem  $M_n$  von 2421 g/mol wurde aber nur ein marginal geringeres Molekulargewicht erzielt.

Da bis hier nur vermutet werden konnte, dass die Ursache des diskutierten Problems in einer zu hohen Reaktionsgeschwindigkeit zu suchen ist, wurde nun der Reaktionsverlauf dieser Polymerisation quantitativ verfolgt. So sollte die obige Annahme eine Bestätigung finden (Reaktion Nr. 3). Hierfür wurde derselbe Ansatz vorbereitet wie zuvor, allerdings mit der Ausnahme, dass jetzt das THF durch Anisol ersetzt wurde, welches auf Grund der geringeren Polarität eine niedrigere Aktivierungsgeschwindigkeitskonstante bedingt. In Abbildung 5-28 ist das im Zuge dieser Reaktion festgestellte zunehmende zahlenmittlere Molekulargewicht der wachsenden Kette gegen die Reaktionszeit aufgetragen. Zu erkennen ist ein Kurvenverlauf, der eher an den einer freien radikalischen Polymerisation erinnert als an den einer kontrolliert radikalischen Polymerisation. Es musste daher angenommen werden, dass trotz Anwesenheit von  $\text{Cu}^{2+}$  und der Verwendung eines unpolaren Lösungsmittels die Konzentration der aktiven Spezies immer noch zu hoch war, die Reaktion also nicht kontrolliert verlief. Deshalb sollte ein weiterer Ansatz zeigen, ob die Reaktionsgeschwindigkeit durch Verdünnen der Reaktionslösung ausreichend reduziert



**Abbildung 5-28:** Reaktionsverlauf der MMA-Polymerisation

werden kann, um die gewünschten Ergebnisse zu erzielen. Hierfür wurde zunächst der gleiche Ansatz in der fünffachen Menge Anisol (50 mL) durchgeführt. Das aber ergab ein  $M_n$  von 2573 g/mol und einen PDI von 1,26 (Reaktion Nr. 4). Daraufhin wurden in einem weiteren Ansatz die von WITTMANN<sup>109</sup> erfolgreich verwendeten Konzentrationsverhältnisse gewählt. Dazu wurde ein Drittel der bisherigen Mengen an MMA, Initiator, Katalysator und  $\text{CuCl}_2$  in der zehnfachen Menge Anisol (100 mL) gelöst (bezogen auf den Ansatz, an dem die Reaktionskinetik analysiert worden war, Reaktion Nr. 5). Diese Umsetzung ergab allerdings mit einem PDI von 1,18 und vor allem einem  $M_n$  von 2611 g/mol ebenfalls für beide Größen noch zu hohe Werte.

In einem weiteren Versuch wurde der Ligand PMDETA durch *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-diamin (TMEDA) ersetzt, für den eine um den Faktor 65 geringere Reaktionsgeschwindigkeit beschrieben wird<sup>110</sup>. Auf Grund dieser sehr niedrigen Aktivität des Katalysators wurde bei diesem Ansatz auf den  $\text{Cu}^{2+}$ -Zusatz verzichtet (Reaktion Nr. 6). Nach 30 Minuten wurde eine Probe für die gelpermeationschromatographische Molekulargewichtsbestimmung entnommen. Es wurde jetzt ein  $M_n$  von 503 g/mol bestimmt. Dieser Wert ist nun wiederum viel zu gering und lässt obendrein darauf schließen, dass die Reaktion bei Probenahme noch nicht vervollständigt war.

Nach weiteren 120 Minuten wurde die Reaktion dann endgültig abgebrochen. Die GPC ergab hier allerdings überraschenderweise mit  $M_n = 468$  g/mol sogar ein noch niedrigeres Molekulargewicht als bei der zwischenzeitig gezogenen Probe.

In einem weiteren Versuch wurde die 10-fache Menge MMA eingesetzt, mit dem Ziel, die Reaktion vorzeitig abubrechen, um vollständigen Umsatz bewusst zu verhindern (Reaktion Nr. 7). Dieses Vorgehen ist bei der ATRP üblich, da die Kontrolle nur in bestimmten Umsatzbereichen (10-70%) gegeben ist.<sup>101</sup> Nach 30-minütiger Reaktionszeit und mit TMEDA als Ligand wurde die Reaktion abgebrochen. Das Ergebnis kann man mit einem  $M_n$  von 1100 g/mol und einem PDI von 1,07 als Punktlandung betrachten. In einem abschließenden Versuch wurde dieser Ansatz mit PMDETA als Ligand wiederholt und nach 10 Minuten abgebrochen (Reaktion Nr. 8). Auch dieser Ansatz war mit einem  $M_n$  von 1107 g/mol und einem PDI von 1,1 erfolgreich.

Die gefundene Beobachtung lässt sich dadurch erklären, dass MMA hier als reaktives „Lösungsmittel“ fungiert, das in die Kinetik eingreift. Der Umstand, dass ein aktiviertes Kettenende eher von Monomer- als von Solvensmolekülen umgeben ist, sorgt für eine bessere Kontrollierbarkeit der Polymerisation.

Mit den nun gewonnenen Erkenntnissen wurde die Reaktion zum Monomer 41 wie in Abbildung 5-27 gezeigt wiederholt. Dazu wurde in der Glovebox CuCl in Anisol (450 mL) in einem Schlenkkolben dispergiert und der Ligand PMDETA zugegeben. Nachdem sich der Katalysator gebildet hatte und das gesamte CuCl in Lösung gegangen war, wurde entstabilisiertes MMA zugegeben. Der Schlenkkolben wurde anschließend mit einem Gummiseptum versehen und aus der Glovebox entnommen. Der Makroinitiator 31 wurde

**Tabelle 5.1:** Ansätze für ATRP-Modellreaktionen

	MMA		Initiator		Ligand			CuCl		CuCl <sub>2</sub>		Lösungsmittel			GPC	
Nr.	Äq	m [g]	Äq	V [mL]	Art	Äq	m [mg]	Äq	m [mg]	Äq	m [mg]	Art	V [mL]	T [°C]	Mn [g/mol]	PDI
1	10	3	1	0,56	PMDETA	1	519,3	1	269,7	-	-	THF	100	66	2682	1,1
2	10	3	1	0,56	PMDETA	1	519,3	1	269,7	0,2	80,6	THF	30	66	2421	1,16
3	10	3	1	0,56	PMDETA	1	519,3	1	269,7	0,2	80,6	Anisol	10	85	1815 <sup>a</sup>	1,25 <sup>a</sup>
															2386 <sup>b</sup>	1,33 <sup>b</sup>
															2666 <sup>c</sup>	1,36 <sup>c</sup>
															2858 <sup>d</sup>	1,37 <sup>d</sup>
															2932 <sup>e</sup>	1,4 <sup>e</sup>
4	10	3	1	0,56	PMDETA	1	519,3	1	269,7	0,2	80,6	Anisol	50	85	2573	1,26
5	10	1	1	0,19	PMDETA	1	173,1	1	89,9	0,2	26,9	Anisol	100	85	2611	1,18
6	10	2	1	0,37	TMEDA	1	232,1	1	179,8	-	-	Anisol	60	85	503 <sup>f</sup>	1,19 <sup>f</sup>
															468 <sup>g</sup>	1,18 <sup>g</sup>
7	100	3	1	0,056	TMEDA	1	34,9	1	27,0	-	-	Anisol	80	85	1100	1,07
8	100	3	1	0,056	PMDETA	1	51,9	1	27,0	-	-	Anisol	60	80	1107	1,1

<sup>a</sup> Gemessen nach 10 min

<sup>b</sup> Gemessen nach 30 min

<sup>c</sup> Gemessen nach 60 min

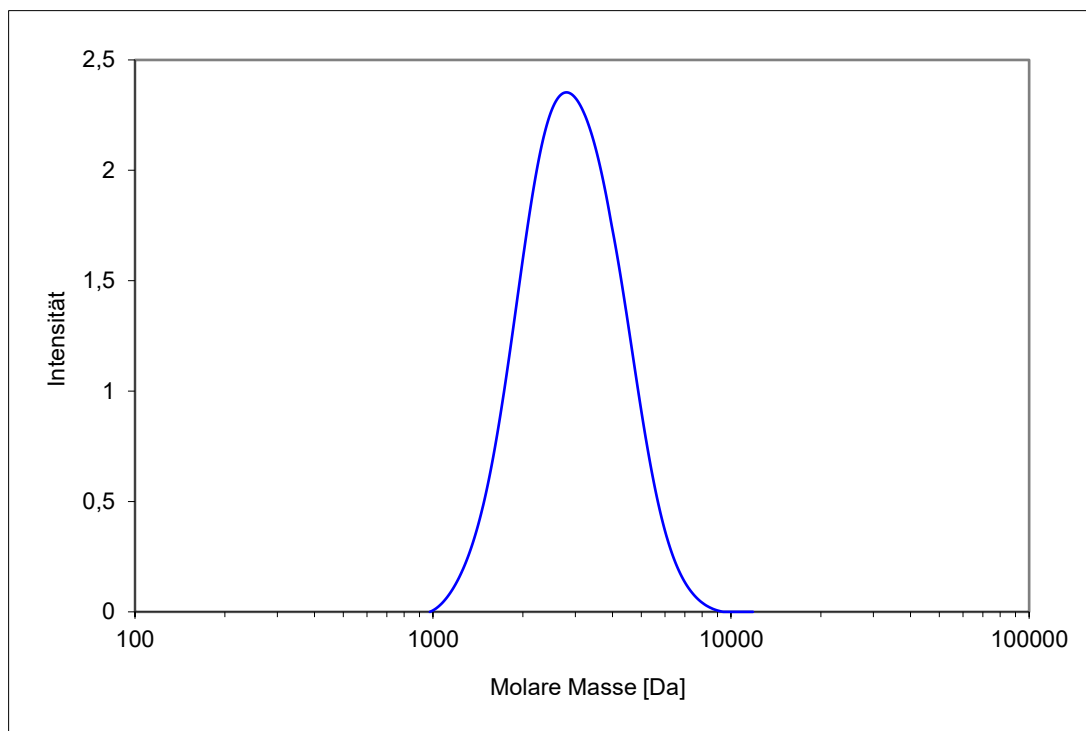
<sup>d</sup> Gemessen nach 120 min

<sup>e</sup> Gemessen nach 180 min

<sup>f</sup> Gemessen nach 30 min

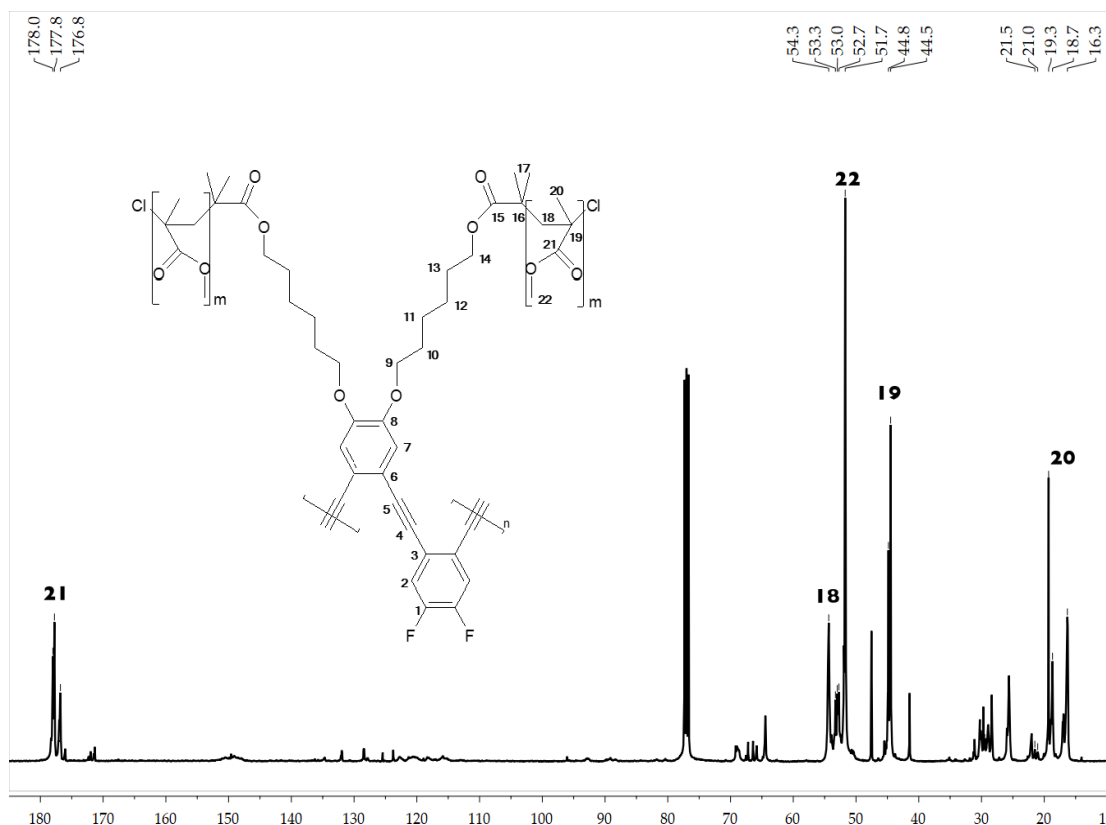
<sup>g</sup> Gemessen nach 150 min





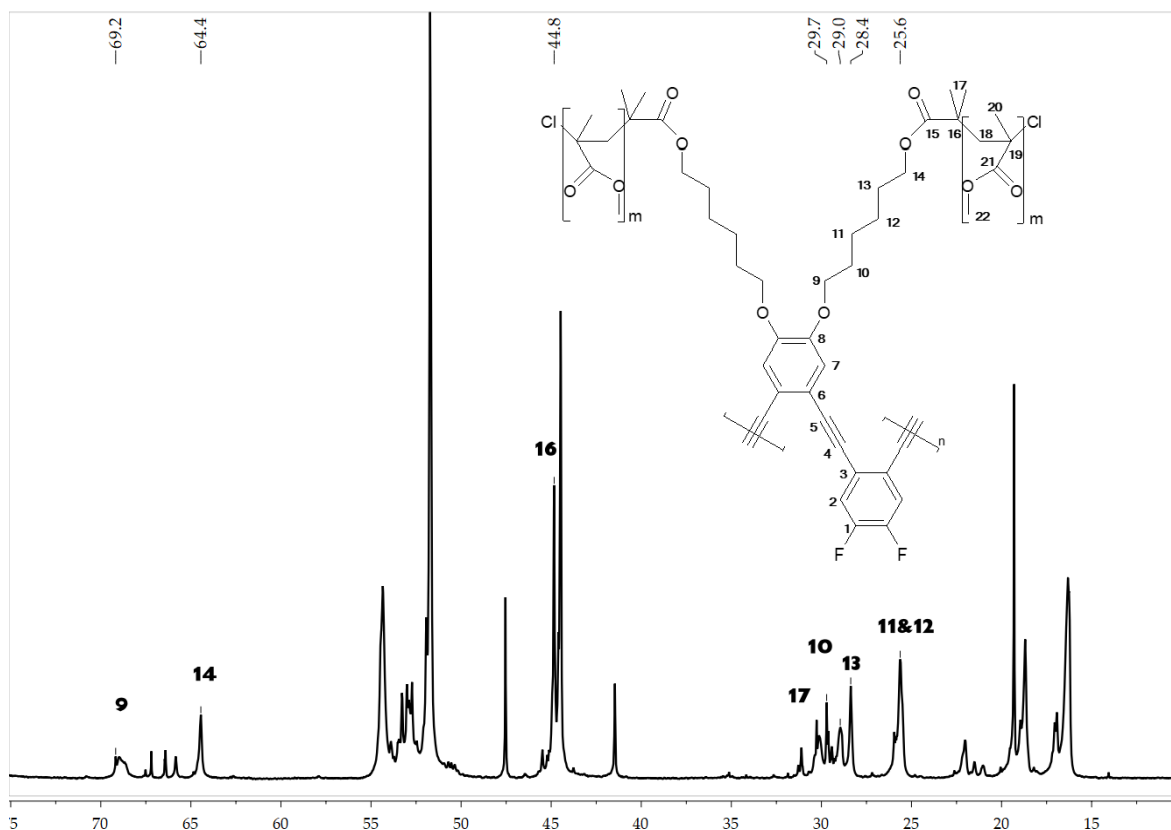
**Abbildung 5-29:** GPC des Monomers 41

parallel dazu entgast und in einem separaten Schlenkkolben in Anisol (20 mL) gelöst. Die Initiatorlösung wurde mit Hilfe einer Edelstahlkanüle in die Reaktionsmischung überführt und der Schlenkkolben sowie die Kanüle mehrmals mit insgesamt 40 mL Anisol gespült. So sollte sichergestellt werden, dass der gesamte Makroinitiator überführt wurde. Der Reaktionskolben wurde nun in ein auf 80°C vorgeheiztes Ölbad gehängt und für 10 Minuten gerührt. Zum Stoppen der Reaktion wurde der Kolben anschließend im Eisbad gekühlt und die Reaktionsmischung mit THF über Aluminiumoxid filtriert, um den Katalysator zu entfernen. Das Filtrat wurde mit Hydrochinon versetzt, um bis dahin nicht abreagiertes MMA zu stabilisieren. Die vereinigten Lösungsmittel sowie das nicht umgesetzte MMA wurden im Vakuum entfernt, das erhaltene Rohprodukt erneut in THF gelöst und über Aluminiumoxid filtriert, um das Hydrochinon zu entfernen. Das erhaltene Filtrat wurde eingeengt und zweimal aus *n*-Hexan gefällt. Da die zwei Bromsubstituenten des Makroinitiators während der ATRP durch Chlor ersetzt werden, müsste das erhaltene Monomer 41 rechnerisch ein Molekulargewicht von 2774 g/mol haben, wenn tatsächlich je 10 Wiederholungseinheiten MMA aufpolymerisiert wurden. Gelpermeationschromatographische Untersuchungen ergaben ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 2712 g/mol und mit einem PDI von 1,14 eine akzeptabel enge Molekulargewichtsverteilung (Abbildung 5-29). Die Abweichungen zwischen dem errechneten und dem bestimmten Molekulargewicht resultieren aller Voraussicht nach insbesondere aus dem unterschiedlichen hydrodynamischen Volumen von Monomer 41 und Polystyrol, welches wieder für die Kalibration der GPC verwendet wurde.



**Abbildung 5-30:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Übersichtsspektrum des Zielmoleküls 2

Das nun dargestellte Monomer 41 wurde nachfolgend in einer Sonogashira-Hagihara-Kupplung mit dem Dialkin 28 gemäß Abbildung 5-26 umgesetzt. Hierzu wurde das in Kapitel 5.1.4 ausführlich beschriebene Syntheseprotokoll angewendet. Allerdings wurde THF als Cosolvens hinzugefügt, um das wachsende Polymer in Lösung zu halten. Die Polymerisation wurde bei Raumtemperatur durchgeführt und nach 16 Stunden beendet. Es waren die typischen Anzeichen einer erfolgreichen Sonogashira-Hagihara-Kupplung zu sehen, beispielsweise Farbänderungen und die Bildung eines elfenbeinfarbenen Niederschlags. Darüber hinaus zeigte die Reaktionslösung Fluoreszenz, was auf eine Vergrößerung des konjugierten  $\pi$ -Elektronensystems hinweist, da weder die Monomere noch der Katalysator fluoreszieren. Die Reaktionsmischung wurde zunächst mit THF über Aluminiumoxid filtriert. Um sicherzustellen, dass das Palladium vollständig entfernt ist, wurde das Filtrat im Anschluss mit der zehnfachen Menge des Liganden *N,N*-Diethyl-phenylazothioformamid bezogen auf den Pd-Katalysator versetzt und bei Raumtemperatur eine Stunde gerührt. Die Lösung wurde im Vakuum auf wenige Milliliter eingengt und zweimal aus *n*-Hexan gefällt. Erhalten wurde Di-fluor-di-6-(OMMAoxy)-hexyloxy-POPE, welches das Zielmolekül dieser Arbeit ist. Um dies zu beweisen, wurde das erhaltene Polymer im Detail NMR-spektroskopisch untersucht. Für die Strukturaufklärung wurden neben den klassischen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMRs auch DEPT-, APT-, HSQC- und HMBC-Experimente durchgeführt. Da das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum auf Grund erheblicher Signalverbreiterung und wenigen charakteristischen Absorptionen weniger aufschlussreich ist, werden die



**Abbildung 5-31:** Aliphatenbereich des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums des Zielmoleküls 2

Erkenntnisse der NMR-Experimente im Folgenden bevorzugt anhand des  $^{13}\text{C}$ -NMRs diskutiert. Abbildung 5-30 zeigt ein Übersichtsspektrum. Es überrascht nicht, dass die Signale für die OMMA-Seitenkette das Spektrum dominieren: Dies gilt einerseits für die Intensität der Absorptionen, andererseits auch für deren Anzahl. Da die ATRP auf Grund ihres Reaktionsmechanismus zu ataktischen Polymeren führt, sind für die Kerne 18 bis 21 mehrere Signale zu sehen, die über die unterschiedlichen Triaden zu erklären sind. Wie ebenfalls zu erwarten, entsprechen diese Signale dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eines ataktischen PMMAs<sup>111</sup>. Um alle wichtigen Signale diskutieren zu können, werden im Folgenden verschiedene Ausschnitte des Spektrums betrachtet. Abbildung 5-31 zeigt den Aliphatenbereich der Zielverbindung 2. Neben den dominanten OMMA-Signalen sind hier alle Signale der Hexyloxy-Seitenkette mit ATRP-Starter zu sehen. Allerdings sind auch Signale bei 67,2 ppm, 66,4 ppm, 65,8 ppm, 47,5 ppm und 41,5 ppm zu sehen, die auf eine Verunreinigung zurückzuführen sind. Diese Signale können nämlich weder den Edukten noch anderen Substanzen zugeordnet werden, die an der Reaktion oder Aufarbeitung beteiligt waren. Eine Wiederholung der Reaktion mit einem größeren Ansatz sowie weiterführende Aufarbeitungen und spektroskopische Untersuchungen könnten helfen, der Frage nach dem genauen Ursprung dieser Absorptionen auf den Grund zu gehen. Abbildung 5-32 zeigt den im Hinblick auf den Erfolg der Polymerisation besonders aufschlussreichen Bereich von 155 ppm – 85 ppm des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums. Hier sind alle Signale zu finden, die dem Polymerrückgrat zuzuordnen sind, das in der finalen Reaktion gebildet

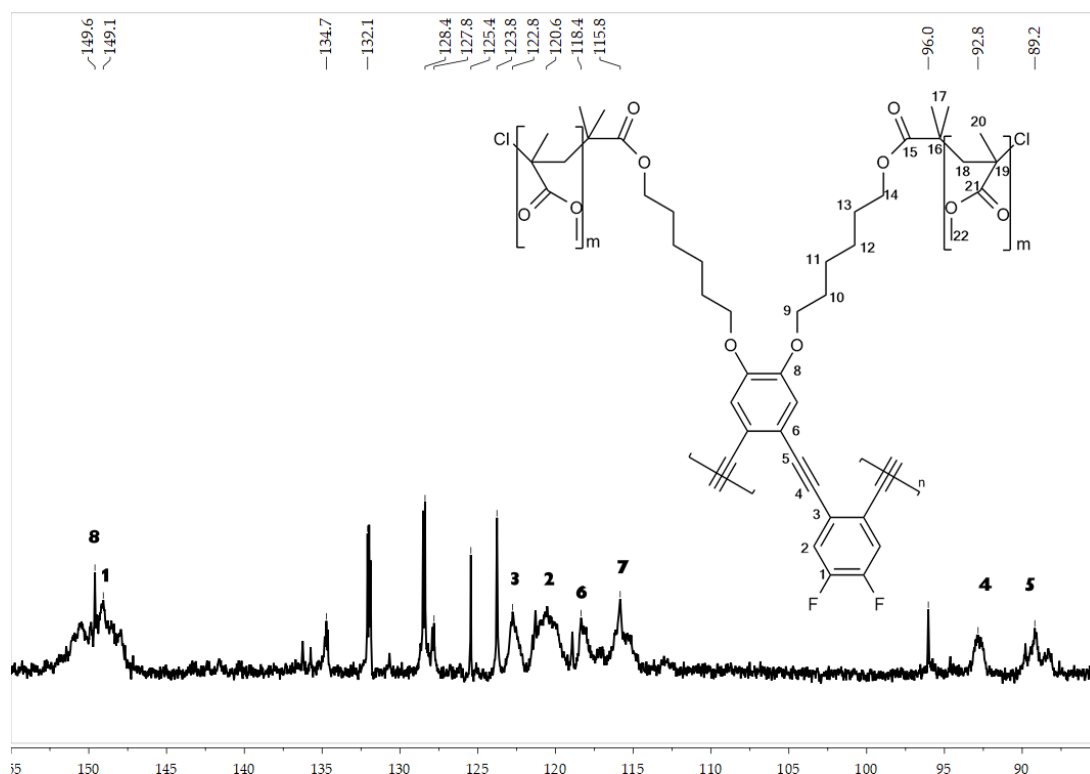


Abbildung 5-32: Aromatenbereich des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums des Zielmoleküls 2

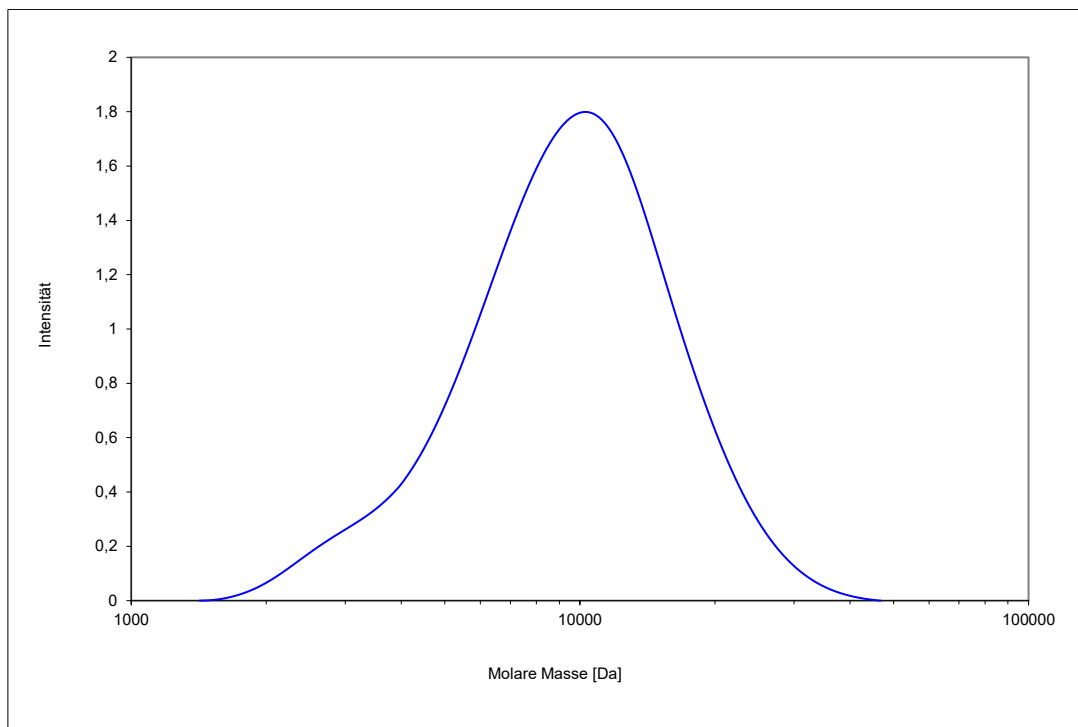
wurde. Zum einem ist der um 2 ppm zu niedrige Frequenzen verschobene Kern 5 zu sehen. Dieser trug die funktionelle Gruppe für die Sonogashira-Hagihara-Reaktion im Akzeptormonomer und ist nun mit dem entsprechenden  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoff des Donormonomers verbunden. Besonders markant aber ist das neu aufgetretene Signal bei 118,4 ppm. Aus den Modellpolymeren 29, 37 und 39 sind Signale bei dieser chemischen Verschiebung bekannt. Insbesondere dieses beweist die Bildung des POPE-Rückgrats. Es ist dem Kohlenstoffatom der früheren C-I-Bindung im Donormonomer zuzuordnen, der nun mit dem  $\text{sp}$ -hybridisierten Kohlenstoff des Akzeptormonomers verbunden ist. Dieser Teil des Spektrums birgt aber noch weitergehende Informationen. So verschwinden die sonst deutlich sichtbaren Kopplungen zwischen den  $^{19}\text{F}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Kernen in einem stark verbreiterten Signal. Eine Signalverbreiterung deutet bei Polymersynthesen in der Regel auf eine Verringerung der molekularen Beweglichkeit der entsprechenden Molekülbau- steine hin. Durch die Einbindung dieser Einheit in eine konjugierte, aus Aromaten und Acetylenbausteinen aufgebaute Hauptkette ist diese Verbreiterung wenig überraschend. Hinzu kommt, dass sich möglicherweise eine helikale Überstruktur ausbildet, in dessen Zentrum sich das POPE-Rückgrat befindet und die OMMA-Ketten radial nach außen ab- stehen. Solche Sekundärstrukturen sind von verwandten Polymeren bekannt, und ebenso die Tatsache, dass durch die so resultierende räumliche Nähe aufeinander folgender Bau- steine besondere Signalverbreiterungen wie auch ungewöhnliche Werte für die chemische Verschiebung resultieren können. Die Signale bei 123,8 ppm und 96,0 ppm wiederum sind aus dem Makromonomer 41 bekannt. Es handelt sich hierbei um die jeweiligen

---

aromatischen Kohlenstoffatome, die einerseits Iodatome und andererseits Wasserstoff tragen. Für deren Auftreten hier gibt es zwei Erklärungen. Naheliegend ist, dass auf Grund des kleinen Reaktionsansatzes der Einwaagefehler einen äquimolaren Einsatz der beiden Monomere verhindert hat, Makromonomer 41 die Überschusskomponente war und in der Aufarbeitung nicht erfolgreich abgetrennt werden konnte. Noch wahrscheinlicher ist aber, dass das Zielmolekül über einen eher niedrigen Polymerisationsgrad verfügt, so dass hier die Signale der Endgruppen zu sehen sind.

Für die Signale bei 134,7 ppm, 132,1 ppm, 128,4 ppm, 127,8 ppm und 125,4 ppm gibt es keine Erklärung aus der Polymerstruktur heraus. Da sie darüber hinaus vergleichsweise wenig verbreitert sind, ist unwahrscheinlich, dass sie Teil der entstandenen Polymerstruktur sind. Vielmehr ist anzunehmen, dass sie als niedermolekulare Nebenprodukte die Aufarbeitungsprozedur im Polymer überstanden haben. Eine finale Identifizierung der Konstitution, die für diese Absorptionen verantwortlich zeichnen, wurde hier jedoch nicht vorgenommen. Es ist davon auszugehen, wenn in Folgearbeiten die Monomere in größerer Menge zur Verfügung stehen und somit auch größere Ansätze zur Polymerisation durchgeführt werden können, dass die dann effizientere Reinigung die hier noch verbliebenen Verunreinigungen entfernen können wird. Hier war diese Option verhindert, da aus den durchgeführten Polymerisationen nur sehr geringe Produktmengen erhalten worden waren, die gerade zur Identifizierung der korrekten Konstitution der Produkte ausreichten.

Die gelpermeationschromatographische Untersuchung des Materials, das zu den eben diskutierten NMR-Spektren geführt hatte, zeigte ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 7951 g/mol. Dies steht im Einklang mit den schon im NMR-Spektrum identifizierten, recht intensiven Endgruppenabsorptionen. Etwas enttäuschend war dieser Wert dennoch, denn er entspricht, wenn der Zahlenwert so signifikant ist, lediglich der mittleren Anzahl von drei Wiederholungseinheiten pro Kette. Dieser Wert muss jedoch sehr differenziert betrachtet werden, denn das hydrodynamische Volumen des Zielmoleküls ist bei gegebener Kettenlänge sehr verschieden zu dem des verwendeten Kalibrationsstandards Polystyrol. Dies gilt in besonderem Maße deshalb, weil die Auswertung der NMR-Spektren Hinweise darauf ergeben hatte, dass noch Fragen zur Sekundärstruktur offen sind. Eine konformativ dichter gepackte Hauptkette könnte durchaus zu einer deutlichen Unterschätzung der Molmasse über GPC-Experimente führen. Auch lassen die intensiven Absorptionen im NMR-Spektrum, die Endgruppen zuzuordnen sind, ein eher geringes Molekulargewicht vermuten. So gering, wie es die GPC-Auswertung ergibt, sollten sie jedoch trotzdem nicht sein. Auf jeden Fall enthält das hier diskutierte Zielpolymer aber im Mittel deutlich weniger Wiederholungseinheiten als zum Beispiel das schon früher besprochene Modellpolymer 29. Hierfür gibt es aber plausible Erklärungen und damit auch verschiedene Möglichkeiten zur weiteren Optimierung. Einerseits besteht die Möglichkeit, Monomer 41 mit noch kleinerer Polydispersität zu synthetisieren. Das würde die Präzision der Einwaage für die nachfolgende Polymerisation erhöhen. Andererseits wird sich ein Einwaagefehler bei Monomer 41 für den Polymerisationsansatz deutlich verringern lassen,



**Abbildung 5-33:** Molekulargewichtsverteilung des Zielmoleküls 2

wenn für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung ein größerer Ansatz gewählt oder die Unterschusskomponente während der Polymerisation nachdosiert werden kann.

Abbildung 5-33 zeigt die aus der Gelpermeationschromatographie hervorgegangene Molmassenverteilungskurve für das Zielpolymer 2. Gut zu erkennen ist die monomodale Verteilung des Hauptsignals sowie eine Schulter auf niedermolekularer Seite, für die die oben diskutierten niedermolekularen Verunreinigungen verantwortlich sein könnten.

Abschließend sollte die Mischbarkeit des Zielmoleküls mit PMMA überprüft werden, also der Frage nachgegangen werden, ob das Grundkonzept der Kompatibilisierung des makromolekularen NLO-Chromophors mit einer PMMA-Matrix durch Anheften lateraler OMMA-Ketten tragfähig ist. Hierzu wurde ein Blend aus Polymer 2 sowie PMMA mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von  $M_n = 35.000 \text{ g/mol}$  erstellt. Da die Beantwortung obiger Frage besonders spannend und zukunftsweisend für eine möglichst hohe Chromophorendichte ist, wurde ein Massenanteil von 33,3% an Polymer 2 in PMMA angestrebt. Hierzu wurden Polymer 2 sowie PMMA im Verhältnis 1:2 eingewogen und in Dichlormethan gelöst. Die klare Lösung wurde in eine Abdampfschale gefüllt und das Lösungsmittel über Nacht im Stickstoffstrom verdampft. Abbildung 5-34 zeigt ein Foto des entstandenen Films. Es ist keinerlei Hinweis auf Phasenseparation zu erkennen, da der Film hervorragende Transparenz zeigt. Dies bedeutet, dass das Anbringen der OMMA-Ketten an das NLO-Polymer zumindest für die bisher mit Polymer 2 erzielten Kettenlängen eine vollkommen ausreichende phasenvermittelnde Wirkung hat.



**Abbildung 5-34:** Film aus PMMA und Zielpolymer 2

## 6. Zusammenfassung

Das primäre Ziel dieser Arbeit war es, ein Synthesekonzept zu erarbeiten, mit dessen Hilfe Polymere mit möglichst langzeitstabilen nichtlinear optischen Effekten 2. Ordnung darstellbar werden.

Die konkrete Idee war es, ein Polymer zu synthetisieren, das in der Polymer-Hauptkette sehr zahlreiche Donor-Akzeptor-Untereinheiten enthält, die ihrerseits über ein konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem miteinander verbunden sind. Diese so genannten push-pull-Untereinheiten sind im nicht orientierten Material hinsichtlich ihrer Ausrichtung statistisch verteilt, zeigen also keine kollektiv unidirektionale Ausrichtung. Wenn derartige Makromoleküle aber in einer kompatiblen Polymermatrix „gelöst“ und anschließend in einem starken elektrischen Feld bei erhöhter Temperatur gepolt werden, sollte nach einiger Zeit durch Rotationsdiffusion ein Gast-Wirt-System mit gleichsinniger Ausrichtung der einzelnen NLO-Chromophore und somit mit einem makroskopisch messbaren Dipolmoment resultieren. Der hohe sterische Anspruch der in der Matrix gelösten NLO-Polymere, die

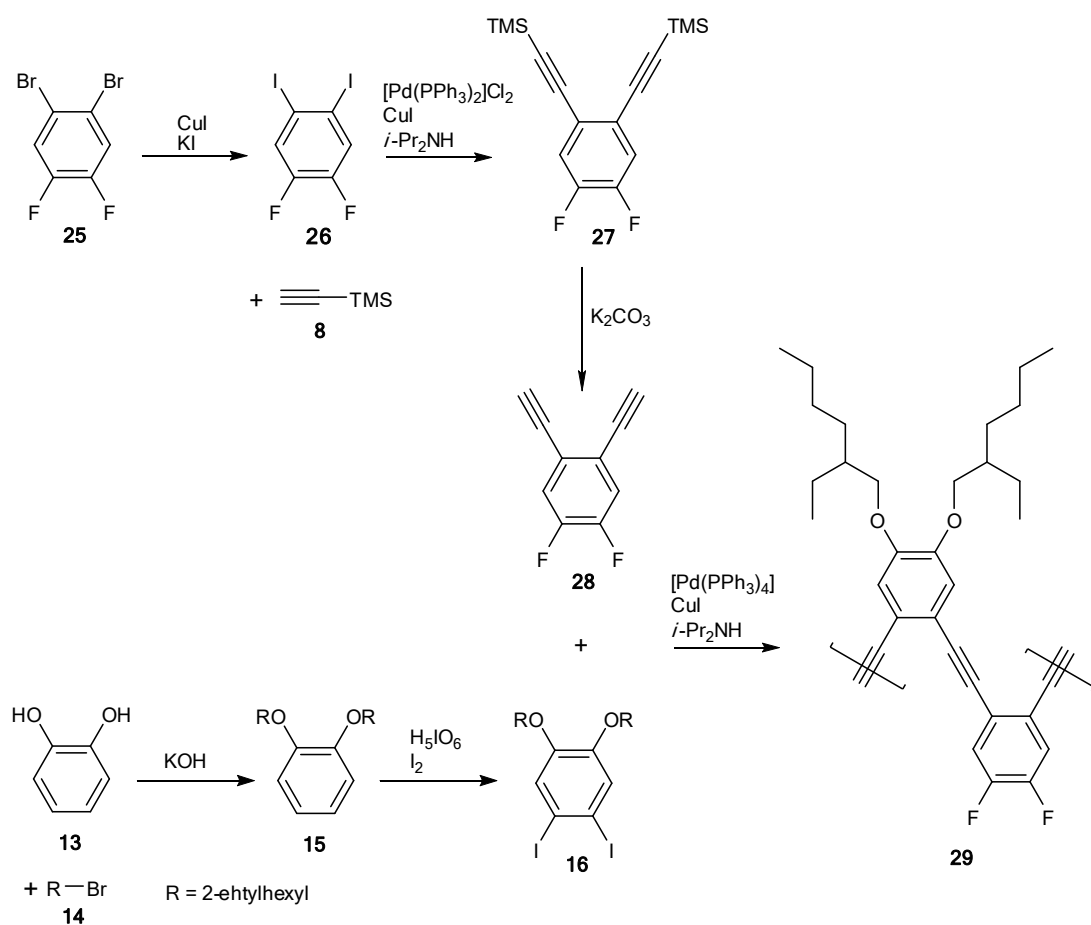
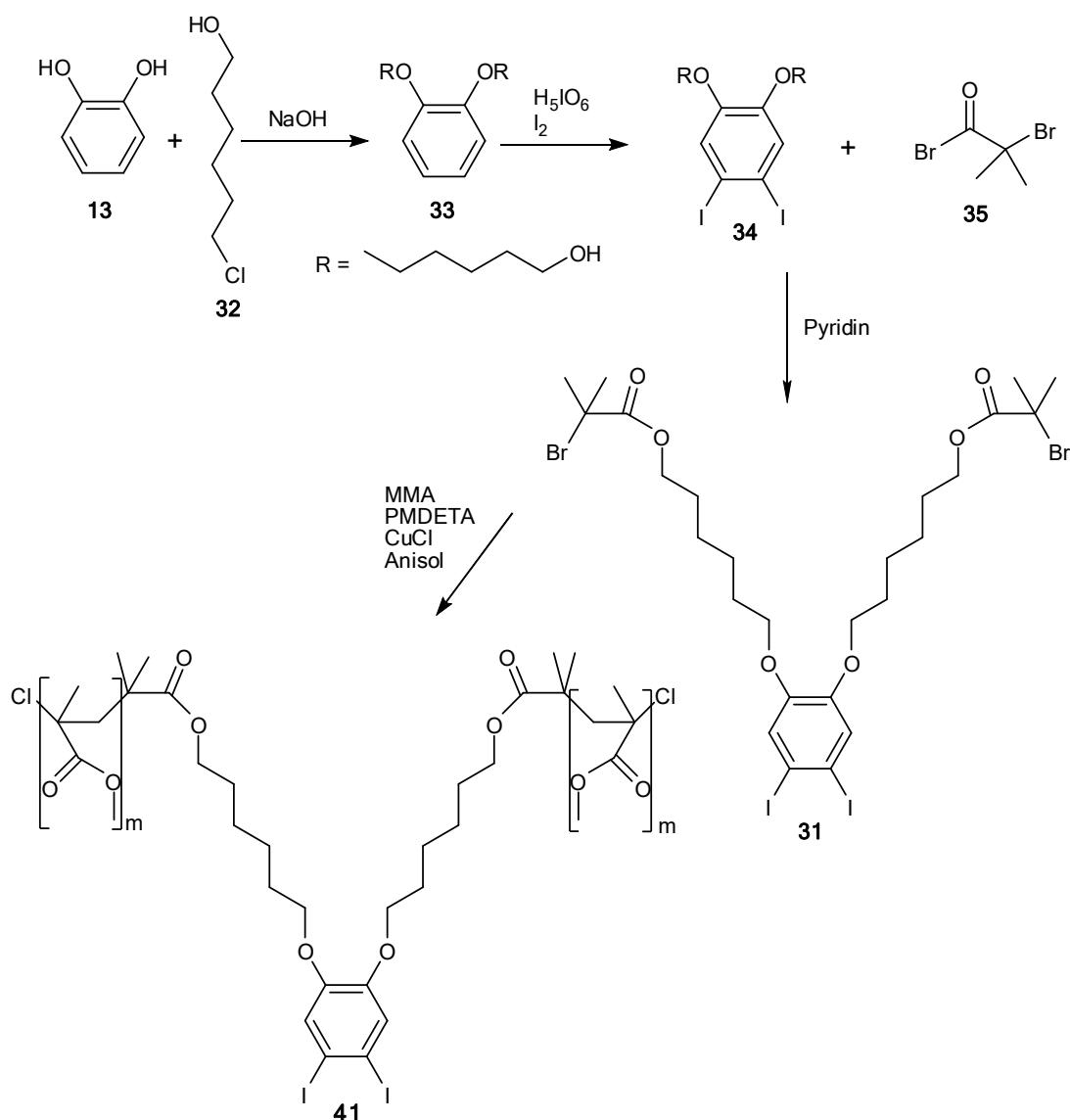


Abbildung 6-1: Die in dieser Arbeit entwickelte Syntheseroute zur Darstellung des Modellpolymers 29.



Starrheit ihrer Segmente und die über laterale Substituenten bewirkte Verankerung der Wiederholungseinheiten in der Matrix des Wirtspolymeren sollten zusammen zu einer massiv reduzierten Geschwindigkeit der wieder zur ungeordneten Chromophor-Orientierung zurückweisenden  $\beta$ -Relaxation führen. Dies wiederum sollte auf makroskopischer Ebene in eine deutlich längere Stabilität des NLO-Effekts 2. Ordnung führen.

In einem ersten konkreten Schritt wurde in dieser Arbeit ein Modellpolymer synthetisiert, dessen Darstellung vor allem im Fokus hatte, die grundsätzliche Umsetzbarkeit der Designidee zu zeigen (Abbildung 6-1). Hierbei wurde zunächst nicht explizit in die Betrachtungen aufgenommen, dass ein derartiges Polymer später in einer Matrix aus PMMA löslich sein sollte. Das Rückgrat der konkret gewählten Polymerstruktur ist im Grundsatz ein Poly-*o*-phenylenethinylen. Dieses hat den großen Vorteil, über die sehr leistungsfähige



**Abbildung 6-2:** Syntheseroute zum Donormonomer 41 für das finale Polymer 2

und gegen viele Funktionalitäten tolerante Sonogashira-Hagihara-Kupplung aufgebaut werden zu können. Die elektronendirektierenden lateralen Gruppen befinden sich in dieser Polymerkette alternierend an deren POPE-Wiederholungseinheiten. Als gut geeignete Donorgruppen wurden Alkoxy-substituenten, als deren Pendant auf der Seite der Akzeptorgruppen Fluor-substituenten gewählt. Es wurde gemäß der hier gewählten Synthesestrategie nach bestem Wissen zum ersten Mal ein Polymeres aufgebaut, bei dem die push-pull-Einheiten erst im Zuge der Polymerisation selbst und somit *in situ* gebildet wurden – und nicht, wie sonst üblich, bereits im Monomer enthalten waren.

Die Synthese gelang nach einigen Modifikationen gegenüber dem ursprünglichen Plan letztlich hervorragend. Wie aber zu erwarten war, erwies sich das so isolierte Modellpolymer 29 noch nicht als mit PMMA ausreichend homogen mischbar. Die Phasenseparation führte vielmehr zu einer deutlichen Aggregation der polymeren NLO-Chromophore. Diese Aggregate, und somit letztlich die Unverträglichkeit der beiden Polymere, führte zu einer hohen Intransparenz des resultierenden Blends. An der so im Material vorliegenden Heterogenität würde auch das Laserlicht in einem elektrooptischen Bauteil gestreut werden, was das zunächst synthetisierte Material für derartige Anwendungen nutzlos machen würde.

Um die Phasenseparation zu verhindern beziehungsweise auf Längenskalen zu begrenzen, die deutlich unter der Wellenlänge des verwendeten Laserlichtes liegt, wurden in einem nächsten Schritt an die Donorgruppen des eigentlichen NLO-Polymers oligomere Methacrylat-(OMMA-)Einheiten angebracht. Diese sollten zusätzlich das Polymer auch in anderen gängigen Lösemitteln noch besser löslich machen. Ideal wäre es gewesen, diese OMMA-Seitenketten final an die zuvor synthetisierten POPE-Hauptketten

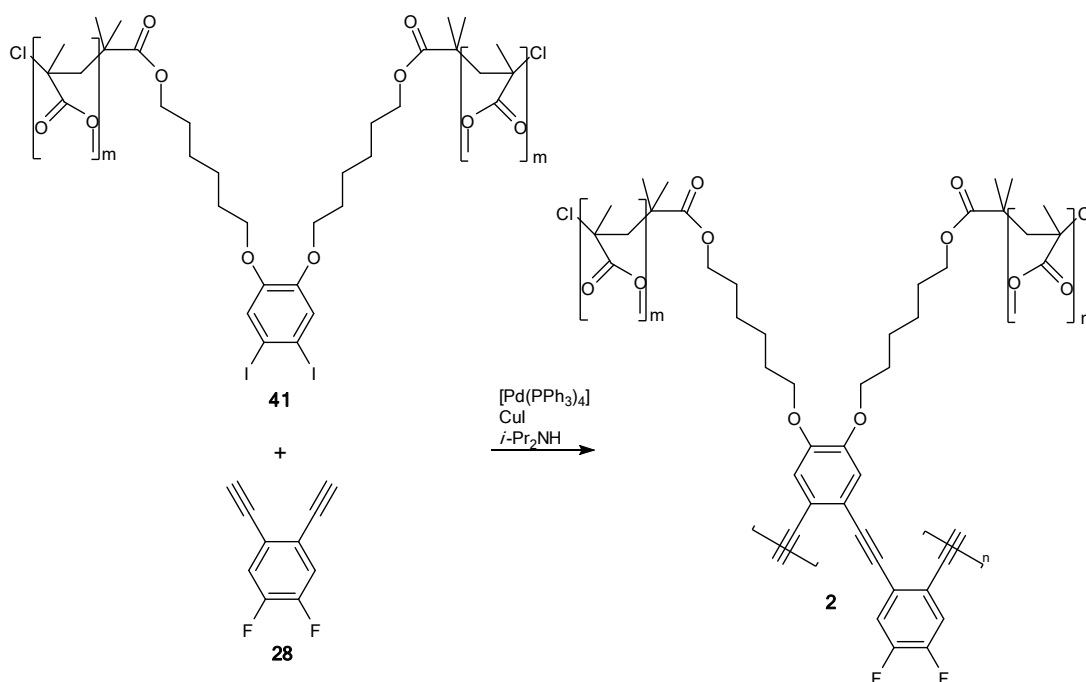


Abbildung 6-3: Synthese zum gewünschten NLO-Polymer 2

---

anzubringen. Ein Grund für diese zunächst verfolgte Option war es, dass die OMMA-Ketten ihrerseits eine breitere Molekulargewichtsverteilung haben und so das zwingend notwendige, sehr genaue Einwiegen der Monomere für die Sonogashira-Hagihara-Kupplung im Sinne einer AA/BB-Polykondensation erschweren, sollten sie bereits auf der Stufe des Monomers eingeführt werden. Allerdings scheiterten mehrere Synthesevarianten für diese Route. Deshalb mussten die OMMA-Seitenketten letztlich doch bereits am Donor-monomer angebracht werden, im Bewusstsein, dass dies den abschließenden Syntheseschritt der Polykondensation gerade für die hier nur möglichen sehr kleinen Ansatzgrößen erheblich erschwert (Abbildung 6-2). Es konnte jedoch trotz dieser widrigen Umstände das Zielmolekül 2, wenn auch mit einer geringen Zahl an Wiederholungseinheiten, erfolgreich dargestellt werden (Abbildung 6-3). Dieser Erfolg zeigte zum einen erstmals die grundsätzliche Gangbarkeit der letztlich ausgearbeiteten Synthesestrategie. Zum anderen zeigten weiterführende Studien, dass sich die so zugänglichen NLO-Polymere in Einklang mit den Erwartungen hervorragend im Matrixpolymer PMMA lösen, also keine Phasenseparation auftrat und hervorragend transparente Filme aus Lösung gegossen werden konnten.

---

## 7. Ausblick

---

**A**uch wenn die hier erzielten Ergebnisse eine wertvolle Basis- und Pionierarbeit darstellen, bleibt es doch noch ein weiter Weg zum optisch arbeitenden Computer. Der Syntheseweg zu einem vielversprechenden langzeitstabilen Matrixmaterial ist nun klar. Als nächstes muss der Blick auf die materialwissenschaftlichen Aspekte dieses Themas fokussiert werden. Hier gilt es, über zum Beispiel einen Spincoatingprozess reproduzierbar Filme zu erzeugen. In diesen müssen dann die einzelnen Wiederholungseinheiten des NLO-Polymers über Polungsexperimente möglichst unidirektional ausgerichtet werden. Diese gepolten Filme müssten danach mittels feldinduzierter Frequenzverdopplung oder Hyper-Raylight-Streuung auf ihre nichtlinear optischen Effekte 2. Ordnung sowie deren Langzeitstabilität untersucht werden. Im Rahmen dieser Untersuchungen müsste dann auch zum Beispiel die ideale Chromophorenkonzentration des Wirtspolymers ermittelt werden: Auf der einen Seite sind hohe Werte für  $\chi^{(2)}$  wünschenswert, auf der anderen Seite darf aber die optische Absorption nicht zu hoch sein.

Die Ergebnisse solcher Untersuchungen würden dann mit hoher Wahrscheinlichkeit den Weg für weitere synthetische Arbeiten aufzeigen, denn zweifellos ist die Struktur des hier zunächst erhaltenen NLO-Polymers noch nicht für alle Zwecke ideal. So könnte es sein, dass beispielsweise PMMA mit seiner vergleichsweise geringen Dielektrizitätskonstante während des Polens ein gutes Wirtspolymer darstellt, da es das Gastpolymer nur mäßig abschirmt. Seine Glasübergangstemperatur ist aber eher am unteren Ende der gut anwendbaren Materialien angesiedelt. Wenn aus diesen oder anderen Erwägungen aber die Art des Wirtspolymers geändert werden sollte, muss auf der Donorseite des NLO-Polymers ein anderer Löslichkeits- und Verträglichkeitsvermittler angebracht werden, da mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit die OMMA-Arme mit einem so veränderten Wirtspolymer nicht mischbar sein werden.

Weiterhin könnte man bei einer Detailanalyse zu dem Schluss kommen, dass das hier synthetisierte NLO-Polymer mit seinen Fluorsubstituenten sicher nicht die besten Akzeptorgruppen trägt, die die Welt der synthetischen Chemie bereitstellt. Ihr Vorteil im Kontext der vorliegenden Arbeit war ihre vergleichsweise einfache Einführbarkeit. Eventuell erweist sich das Einbringen von CN-Substituenten, wie in Kapitel 5.1.2 beschrieben, als eine bessere Alternative. Nitrogruppen, die eine sehr hohe Akzeptorqualität haben, sollten synthetisch ebenfalls ohne übermäßigen Aufwand einzuführen sein und auch nicht in der abschließenden Sonogashira-Hagihara-Kupplung stören.

Die Palette möglicher weiterer Donor- und Akzeptorgruppen ist sehr groß, kann aber erst in einem zweiten Schritt sinnvoll ausgeschöpft werden.

---

## 8. Experimenteller Teil

---

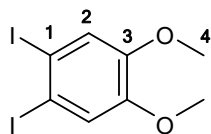
**A**lle verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen ABCR, Acros, Alfa Aesar, Fluka, Lancaster oder Sigma-Aldrich in der erforderlichen Qualität bezogen und falls nicht anders erwähnt ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt. Absolute Lösungsmittel wurden über Natrium/Benzophenon getrocknet und vor der Benutzung frisch destilliert. Diisopropylamin wurde über KOH in einem Braunnhalskolben gelagert und vor der Verwendung frisch überkondensiert. Zum Entgasen der Lösungsmittel wurden diese unter Hochvakuum in einem Bad aus flüssigem Stickstoff eingefroren, langsam aufgetaut und mit Argon begast. Hierfür und für alle Reaktionen unter Schlenkbedingungen wurde Argon 4.8 verwendet.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen erfolgten bei 300 K mit den Spektrometern ARX-300 sowie DRX-300 ( $^1\text{H}$ -NMR bei 300 MHz und  $^{13}\text{C}$ -NMR bei 75 MHz) und Avance 500 ( $^1\text{H}$ -NMR bei 500 MHz und  $^{13}\text{C}$ -NMR bei 125 MHz) der Firma Bruker. Die Aufklärung des Zielmoleküls erfolgte an einem Varian Mercury-VX 400. Die HSQC- und HMBC-Experimente wurden an einem Bruker NanoBay 300 durchgeführt. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Zielmoleküls wurde mit einem 10 mm Probenkopf aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm ( $\delta$ -Skala) mit Tetramethylsilan oder dem verwendeten deuterierten Lösungsmittel als internen Standard angegeben. Folgende Abkürzungen wurden für die Multiplizitäten verwendet: s (Singulett), d (Dublett), dd (Dublett eines Dubletts), t (Triplet), q (Quartett) und m (Multipllett)

Die gelpermeationschromatographischen Untersuchungen erfolgten in THF als Eluent mit einer Flussrate von 1 mL/min, der Pumpe Waters 515 und dem Säulensatz: PSS-SDV-Gel;  $5\mu$ ,  $10^6$ ,  $10^5$ ,  $10^4\text{\AA}$ . Kalibriert wurde gegen Polystyrolstandards der Firma PSS Polymer Standards GmbH

DSC-Messungen wurden mit einem Mettler-Toledo DSC822e mit TSO801R0 Autosampler durchgeführt.

### 8.1. 4,5-Diiodveratrol

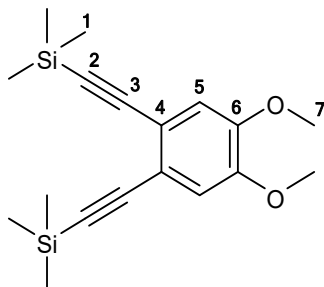


Eine Lösung aus 8,76 g (38,4 mmol)  $\text{H}_5\text{IO}_6$  in Methanol (55 mL) wird für 15 Minuten bei RT gerührt. Danach werden 19,14 g (75,3 mmol) Iod zugeführt und weitere 10 Minuten gerührt. Anschließend werden 12 mL (94,2 mmol) Veratrol 11 hinzugefügt und 4 Stunden bei 70°C gerührt. Die heiße Mischung wird auf eine verdünnte  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung gegeben, der weiße Feststoff über eine Glasfritte abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Der Feststoff wird in Ethylacetat gelöst und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Trockenmittel wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält 32,0 g 4,5-Diiodveratrol 10 (Ausbeute 87%)

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,21$  (s, 2H,  $\text{H}^2$ ); 3,81 (s, 6H,  $\text{H}^4$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (75MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 149,8$  ( $\text{C}^3$ ); 121,7 ( $\text{C}^2$ ); 96,0 ( $\text{C}^1$ ); 56,2 ( $\text{C}^4$ )

### 8.2. 4,5-Bis-(trimethylsilylethynyl)-veratrol



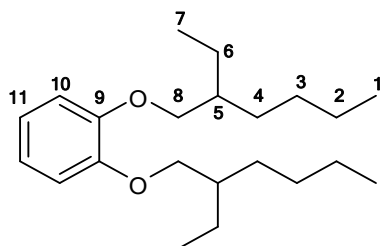
Es werden 10,00 g (25,6 mmol) 4,5-Diiodveratrol 10, 179,7 mg (0,256 mmol)  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}_2$  und 97,5 mg (0,512 mmol) unter Schlenkbedingungen in Diisopropylamin gelöst (200 mL) und anschließend 7,65 mL (53,76 mmol) Trimethylsilylacetylen 8 eingespritzt. Diese Mischung wird für 2 Stunden bei RT gerührt. Das entstandene Präzipitat wird abfiltriert, mit THF gewaschen und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Der verbleibende Rückstand wird über Kieselgel mit THF:*n*-Hexan/1:1 filtriert. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt. Man erhält 8,46 g 4,5-Bis-(trimethylsilylethynyl)-veratrol 9 (Ausbeute 100%)

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6,88$  (s, 2H,  $\text{H}^5$ ); 3,85 (s, 6H,  $\text{H}^7$ ); 0,24 (s, 18H,  $\text{H}^1$ )

---

$^{13}\text{C}$ -NMR (75MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 149,0$  ( $\text{C}^6$ );  $118,9$  ( $\text{C}^4$ );  $114,4$  ( $\text{C}^5$ );  $103,4$  ( $\text{C}^3$ );  $96,8$  ( $\text{C}^2$ );  $55,9$  ( $\text{C}^7$ );  $0,1$  ( $\text{C}^1$ )

### 8.3. 1,2-Bis(2-Ethylhexyl)benzol

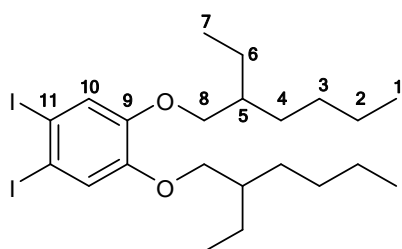


Es werden 25,00 g (227,0 mmol) Catechol 13, das aus Toluol frisch umkristallisiert wurde, sowie 38,22 g (681,1 mmol) Kaliumhydroxid in entgastem DMSO (300mL) gelöst und für eine Stunde bei RT gerührt. Danach werden 80 mL 2-Ethylbromhexan 14 (447,4 mmol) hinzugegeben und für 16 Stunden bei 80°C gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf  $\text{H}_2\text{O}$  (150 mL) gegossen und die Phasen separiert. Die wässrige Phase wird mit MTBE (4 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung (4 x 50 mL) gewaschen. Anschließend wird über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Vakuumsdestillation erhält man 49,65 g 1,2-Bis(2-Ethylhexyl)benzol 15 als gelbes Öl (Ausbeute 65%).

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6,86$ - $6,96$  (m, 4H,  $\text{H}^{10}$ - $\text{H}^{11}$ );  $3,90$  (d, 4H,  $\text{H}^8$ );  $1,02$ - $1,81$  (m, 30H,  $\text{H}^1$ - $\text{H}^7$ )

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 149,7$  ( $\text{C}^9$ );  $120,9$  ( $\text{C}^{10}$ );  $114,0$  ( $\text{C}^{11}$ );  $71,7$  ( $\text{C}^8$ );  $39,7$  ( $\text{C}^5$ );  $30,6$  ( $\text{C}^4$ );  $29,2$  ( $\text{C}^3$ );  $23,9$  ( $\text{C}^6$ );  $23,1$  ( $\text{C}^2$ );  $14,1$  ( $\text{C}^1$ );  $11,2$  ( $\text{C}^7$ )

### 8.4. 1,2-Bis(2-ethylhexyloxy)-4,5-diiodbenzol

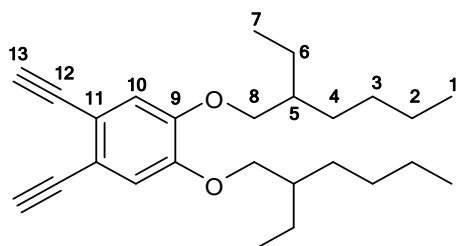


Es werden 21,81 g (95,6 mmol) Periodsäure in Methanol (80mL) gelöst und für 15 Minuten bei RT gerührt, mit 24,27 g (95,7 mmol) Iod versetzt und für weitere 15 Minuten bei RT gerührt. Zu der Reaktionsmischung werden 40,00 g (119,6mmol) 1,2-Bis(2-Ethylhexyloxy)-benzol 15 gegeben und für 38 Stunden bei 80°C unter Rückfluss gerührt. Das Gemisch wird auf eine gesättigte NaHSO<sub>3</sub>-Lösung (100 mL) gegossen und mit MTBE (100 mL) versetzt. Die resultierenden Phasen werden voneinander getrennt, die wässrige wird mit MTBE (4 x 70 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zunächst mit einer gesättigten NaHSO<sub>3</sub>-Lösung (4 x 50 mL), anschließend mit einer gesättigten NaCl-Lösung (3 x 50 mL) gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abtrennen des Trocknungsmittels durch Filtration werden die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält 58,65 g 1,2-Bis(2-ethylhexyloxy)-4,5-diiodbenzol 16 als bräunliches Öl (Ausbeute 84%).

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7,16 (s, 2H, H<sup>10</sup>); 3,72 (s, 4H, H<sup>8</sup>); 1,65 (m, 2H, H<sup>5</sup>); 1,22-1,38 (m, 16H, H<sup>2, 3, 4, 6</sup>); 0,84 (t, <sup>3</sup>J = 7,5 Hz, 6H, H<sup>1</sup>), 0,81 t, <sup>3</sup>J = 4 Hz, 6H, H<sup>7</sup>)

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 150,5 (C<sup>9</sup>); 123,8 (C<sup>10</sup>); 96,1 (C<sup>11</sup>); 72,1 (C<sup>8</sup>); 39,8 (C<sup>5</sup>); 30,9 (C<sup>4</sup>); 29,5 (C<sup>3</sup>); 24,3 (C<sup>6</sup>); 23,5 (C<sup>2</sup>); 14,4 (C<sup>1</sup>); 11,5 (C<sup>7</sup>)

## 8.5. 1,2-Bis(2-ethylhexyloxy)-4,5-diethynylbenzol



Es werden 40,00 g (68,2 mmol) 1,2-Bis(2-ethylhexyloxy)-4,5-diiodbenzol 16, 478,8 mg (0,682 mmol) [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> und 259,9 mg (1,36 mmol) CuI eingewogen und unter Schlenkbedingungen in entgastem Diisopropylaming (250 mL) gelöst. Nach Zugabe von 21 mL (147,5 mmol) Trimethylsilylacetylen 8 wird das Reaktionsgemisch für 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es werden 12,00 g (206,6 mmol) Kaliumfluorid, Methanol (100 mL) und Wasser (25 mL) zugegeben und für 1 Stunde gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und mit MTBE (300 mL) versetzt. Aus den vereinigten organischen Phasen werden die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Dünnschichtchromatografische Untersuchungen haben gezeigt, dass die TMS-Gruppen nicht vollständig entfernt wurden. Das nicht vollständig entschützte Rohprodukt wird in einer Mischung aus Methanol (300 mL) und Dichlormethan (300 mL) gelöst, mit 55,35g (0,4 mol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> versetzt und für



---

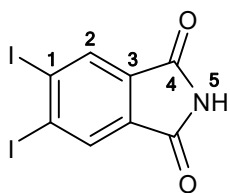
3 Stunden gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält 21,37 g 1,2-Bis(2-ethylhexyloxy)-4,5-diethinylbenzol 17 als schwarz braunes Öl (Ausbeute 82%).

Das Produkt ist für die anstehende AA/BB-Polykondensation zu verunreinigt. Chromatographische Reinigung sowie Destillation führen nicht zur gewünschten Produktreinheit beziehungsweise sind nicht möglich.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6,85 (s, 2H,  $\text{H}^{10}$ ); 3,75 (m, 4H,  $\text{H}^8$ ); 3,14 (s, 2H,  $\text{H}^{13}$ ); 1,65 (m, 2H,  $\text{H}^5$ ); 1,20-1,37 (m, 16H,  $\text{H}^{2,3,4,6}$ ); 0,81 (m, 12H,  $\text{H}^{1,7}$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 150,2 ( $\text{C}^9$ ); 118,0 ( $\text{C}^{11}$ ); 116,7 ( $\text{C}^{10}$ ); 82,7 ( $\text{C}^{12}$ ); 79,7 ( $\text{C}^{13}$ ); 71,9 ( $\text{C}^8$ ); 39,8 ( $\text{C}^5$ ); 30,9 ( $\text{C}^4$ ); 29,5 ( $\text{C}^3$ ); 24,3 ( $\text{C}^6$ ); 23,5 ( $\text{C}^2$ ); 14,4 ( $\text{C}^1$ ); 11,5 ( $\text{C}^7$ )

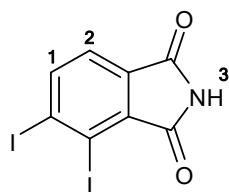
## 8.6. 4,5-Diiodphtalimid



Es werden 44,10 g (0,3 mol) Phtalimid 18 sowie 76,20 g (0,6 mol) Iod in 30%igen Oleum (180 mL) gelöst und für 24 h bei 80°C gerührt. Die auf RT abgekühlte Reaktionsmischung wird auf Eis (600 g) gegossen. Der braune feste Rückstand wird mit Wasser, anschließend mit halbkonzentrierter  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung, dann mit gesättigter  $\text{NaSO}_3$ -Lösung und zum Schluss noch mal mit Wasser gewaschen. Das erhaltene Rohprodukt wird 48 h in einer Soxhlet-Apparatur mit Aceton (1,5 L) extrahiert. Man lässt abkühlen und filtriert den Feststoff ab. Dem Filtrat wird mit Wasser (150 mL) versetzt und man engt die entstandene Mischung auf ca. 500 mL Volumen ein. Nach dem Abkühlen wird der gelbe Feststoff abfiltriert und das Filtrat nochmals auf ca. 300 mL eingengt. Die Rückstände werden in THF aufgenommen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält 33,10 g eines gelben Feststoffs (Ausbeute 27%). Hierbei handelt sich allerdings um ein Gemisch aus dem gewünschten 4,5-Diiodphtalimid 19 und dem Isomer 3,4-Diiodphtalimid 20 im Verhältnis 59:41.

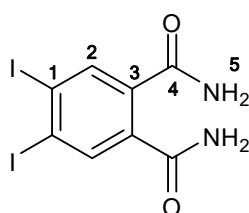
$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, DMSO):  $\delta$  = 11,44 (s, 1H,  $\text{H}^5$ ); 8,22 (s, 2H,  $\text{H}^2$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz, DMSO):  $\delta$  = 167,7 ( $\text{C}^4$ ); 133,0 ( $\text{C}^3$ ); 132,7 ( $\text{C}^2$ ); 116,4 ( $\text{C}^1$ )



$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, DMSO):  $\delta = 11,44$  (s, 1H, H<sup>3</sup>); 8,32 (d,  $^3J = 7,5$  Hz, 1H, H<sup>2</sup>); 7,53 (d,  $^3J = 7,5$  Hz, 1H, H<sup>3</sup>)

### 8.7. 4,5-Diiodphtalamid

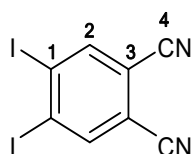


Es werden 16,80 g (42,1 mmol) des Isomerengemischs aus 4,5-Diiodphtalimid 19 und 3,4-Diiodphtalimid 20 in 25%iger  $\text{NH}_3$ -Lösung (185 mL) für 2 h bei 55°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wird das Reaktionsgemisch abfiltriert, zweimal mit Eiswasser und zweimal mit Methanol gewaschen. Man erhält 7,40 g 4,5-Diiodphtalamid als hellgelben Feststoff (Ausbeute 72% bezogen auf eingesetztes Isomer 19).

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, DMSO):  $\delta = 7,93$  (s, 2H, H<sup>2</sup>); 7,81 (s, 2H, H<sup>5</sup>); 7,40 (s, 2H, H<sup>5</sup>)

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz, DMSO):  $\delta = 167,9$  (C4); 137,6 (C2); 137,0 (C3); 109,8 (C1)

### 8.8. 4,5-Diiodphtalonitril



In einem ausgeheizten Rundkolben werden 7,40 g (17,8 mmol) 4,5 Diiodphtalamid 21 und trockenes Pyridin (18 mL) in trockenem Dioxan (80 mL) gelöst und auf 0°C abgekühlt. Unter Rühren werden 16 mL (115 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid zugetropft. Man lässt die Reaktionsmischung auf RT erwärmen und rührt über Nacht. Das Gemisch wird Eiswasser gegossen und mit Ethylacetat (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten

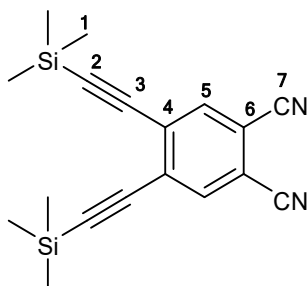
---

organischen Phasen werden mit Wasser, anschließend mit 1M HCl- Lösung, mit verdünnter Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und zum Schluss nochmals mit Wasser gewaschen. Man trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Man erhält 6,60 g 4,5-Diiodphtalonitril 22 als leicht gelblich weißen Feststoff (Ausbeute 98%).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8,16 (s, 2H, H<sup>2</sup>)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 142,7 (C<sup>2</sup>); 115,4 (C<sup>3</sup>); 115,1 (C<sup>4</sup>); 113,4 (C<sup>1</sup>)

### 8.9. 4,5-Bis((trimethylsilyl)ethynyl)phtalonitril

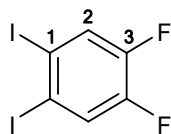


Es werden 5,00 g (13,2 mmol) 4,5-Diiodphtalonitril 22, 92,6 mg (0,132 mmol) [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> und 50,3 mg (9,264 mmol) CuI unter Schlenkbedingungen in entgastem Diisopropylamin (80 mL) gelöst. Nach Zugabe von 3,9 mL (27,7 mmol) Trimethylsilylacetylen 8 lässt man für 1 h bei RT rühren. Die Reaktionsmischung wird filtriert, das Präzipitat mit THF gewaschen, das Filtrat eingeeengt und über Kieselgel mit *n*-Hexan:Toluol:Ethylacetat/5:3:2 filtriert. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt. Man erhält 2,62 g 4,5-is((trimethylsilyl)ethynyl)phtalonitril 23 als gelben Feststoff (Ausbeute 62%).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7,80 (s, 2H, H<sup>5</sup>); 0,27 (s, 18H, H<sup>1</sup>)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 136,7 (C<sup>5</sup>); 130,8 (C<sup>4</sup>); 114,5 (C<sup>6</sup>); 114,3 (C<sup>7</sup>); 107,3 (C<sup>3</sup>); 99,6 (C<sup>2</sup>); 0,4 (C<sup>1</sup>)

### 8.10. 4,5-Difluor-1,2-diiodbenzol

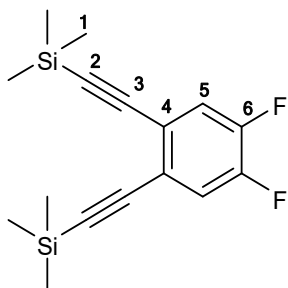


Es werden 20,00 g (73,6 mmol) 1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzol 25, 42,05 g (220,8 mmol) CuI und 73,30 g (441,6 mmol) KI in DMF (120 mL) gelöst und für 16 h bei 160°C gerührt. Zu der auf RT abgekühlten Reaktionsmischung wird halb-konzentrierte HCl-Lösung (100 mL) gegossen, der entstandene Feststoff abfiltriert. Mit MTBE gewaschen und über einer konzentrierten Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung gerührt. Die wässrige Phase wird mit MTBE (4 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit einer gesättigten Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung (2 x 50 mL), einer gesättigten Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung (2 x 50 mL) und einer gesättigten NaCl-Lösung (2 x 50 mL) gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abtrennen des Trocknungsmittels durch Filtration wird das erhaltene Rohprodukt über Kieselgel mit *n*-Hexan:Toluol/8:2 filtriert. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum erhält man 24,44 g 4,5-Difluor-1,2-diiodbenzol 26 als weißen Feststoff (Ausbeute 91%)

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.63 (t, <sup>3-4</sup>J = 8,7 Hz, 2H, H<sup>2</sup>)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 149,8 (dd, <sup>1</sup>J = 256,7 Hz, <sup>3</sup>J = 14,2 Hz, C<sup>1</sup>); 127,7 (dd, <sup>3</sup>J = 12,6 Hz, <sup>4</sup>J = 8,2 Hz, C<sup>2</sup>); 100,5 (t, <sup>4-5</sup>J = 5,5 Hz, C<sup>3</sup>)

### 8.11. 1,2-Difluor-4,5-bis(2-(trimethylsilyl)ethynyl)benzol



Es werden 24,00 g (65,6 mmol) 4,5-Difluor-1,2-diiodbenzol 26, 460,4 mg (0,656 mmol) [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> und 249,9 mg (1,312 mmol) CuI unter Schlenkbedingungen in Diisopropylamin (200 mL) gelöst. Nach Zugabe von 20,54 mL (144,3 mmol) Trimethylsilylacetylen 8 wurde für 2 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wird filtriert, das Präzipitat mit THF gewaschen, das Filtrat eingengt und über Kieselgel mit *n*-

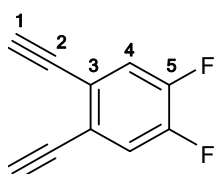
---

Hexan filtriert. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum erhält man 19,51 g 1,2-Difluor-4,5bis(2-(trimethylsilyl)ethynyl)benzol 27 als weißen Feststoff (Ausbeute 97%).

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7,22 (t,  $^3J = 9,2$  Hz, 2 H,  $\text{H}^5$ ); 0,25 (s, 18H,  $\text{H}^1$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 149,9 (dd,  $^3J = 255,3$  Hz,  $^4J = 14,8$  Hz,  $\text{C}^6$ ); 123,0 (t,  $^4J = 5,8$  Hz,  $\text{C}^4$ ); 121,0 (dd,  $^3J = 12,5$  Hz,  $^4J = 8,5$  Hz,  $\text{C}^5$ ); 101,1 ( $\text{C}^3$ ); 99,5 ( $\text{C}^2$ ); -0,1 ( $\text{C}^1$ )

### 8.12. 4,5-Diethynyl-1,2-difluorbenzol



Es werden 15,00 g (48,9 mmol) 1,2-Difluor-4,5bis(2-(trimethylsilyl)ethynyl)benzol 27 und 40,60 g (293,6 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in einer Mischung aus Methanol (150 mL) und Dichlormethan (150 mL) für 1h bei RT gerührt. Nach Zugabe von Wasser (100 mL) wird mit Dichlormethan (3 x 50 mL) extrahiert und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Abtrennen des Trocknungsmittels durch Filtration und Abdampfen des Lösungsmittels im Luftstrom erhält man 5,52 g 4,5-Diethynyl-1,2-difluorbenzol 28 als weißen nadelförmigen Feststoff (Ausbeute 70%).

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7,28 (t,  $^3J = 9,2$  Hz, 2H,  $\text{H}^4$ ); 3,31 (s, 2H,  $\text{H}^1$ )

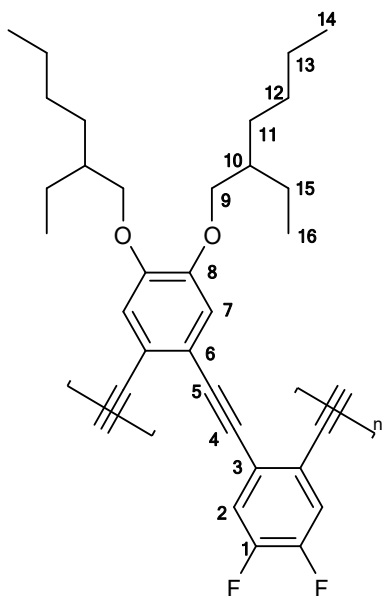
$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 150,1 (dd,  $^3J = 256,2$  Hz,  $^4J = 14,2$  Hz,  $\text{C}^5$ ); 122,3 (t,  $^4J = 5,5$  Hz,  $\text{C}^3$ ); 121,4 (dd,  $^3J = 11,8$  Hz,  $^4J = 8,3$  Hz,  $\text{C}^4$ ); 81,9 ( $\text{C}^1$ ); 79,8 ( $\text{C}^2$ )

### 8.13. Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0)

Eine Suspension von 0,6400 g (3,6 mmol) Palladiumchlorid und 4,7255 g (18,0 mmol) Triphenylphosphan in DMSO (40 mL) wird unter Schlenkbedingungen auf 150°C erhitzt, wobei eine gelbornagene homogene Lösung entsteht. Nachdem das Reaktionsgemisch auf 120°C abgekühlt ist, werden 0,70 mL (14,4 mmol) Hydrazinmonohydrat langsam zugetropft, wobei eine Gasentwicklung sichtbar wird. Nach 30 min Rühren bei RT ist das Rohprodukt als gelber Feststoff ausgefallen, welches in einer Schlenkfritte abfiltriert und

mit Ethanol (2 x 20 mL) und Diethylether (2 x 20 mL) gewaschen und im Argonstrom getrocknet wird. Es werden 3,86 g Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) in hellgelben Kristallen erhalten (Ausbeute 93%).

#### 8.14. Difluor-di-2-ethylhexyloxy-POPE

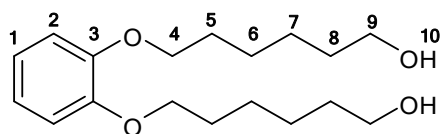


Es werden 1,0244 g (1,75 mmol) 1,2-Bis(2-ethylhexyloxy)-4,5-diiodbenzol 16, 283,2 mg (1,75 mmol) 4,5-Diethynyl-1,2-difluorbenzol 28, 40,4 mg (0,035 mmol) frisch synthetisiertes  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  und 13,3 mg (0,07 mmol) CuI unter Schlenkbedingungen eingewogen. Nach Zugabe von Diisopropylamin (150 mL) wurde über Nacht bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und mit THF gewaschen. Das eingeeengte Filtrat wird über Kieselgel mit *n*-Hexan:Toluol/1:1 filtriert. Entfernen der Lösungsmittel ergibt 919 mg Difluor-di-2-ethylhexyloxy-POPE 29 als filmbildenden braunen Feststoff. Gelpermeationschromatographische Untersuchungen gegen Polystyrol als internen Standard ergab ein zahlenmittleres Molekulargewicht von  $M_n = 7261$  g/mol was einem zahlenmittleren Polymerisationsgrad von  $P_n = 15,2$  entspricht.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6,87$  (t,  $^3J = 9$  Hz, 2H,  $\text{H}^2$ ); 6,65 (s, 2H,  $\text{H}^7$ ); 3,60 (m, 4H,  $\text{H}^9$ ); 1,62 (m, 2H,  $\text{H}^{10}$ ); 1,25 (m, 16H,  $\text{H}^{5-7, 9}$ ); 0,84 (m, 6H,  $\text{H}^{14}$ ); 0,82 (m, 6H,  $\text{H}^{16}$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 149,3$  ( $\text{C}^8$ ); 149,1 (dd,  $^3J = 253,1$  Hz,  $^4J = 15,2$  Hz,  $\text{C}^1$ ); 122,8 (t,  $^4J = 5,2$  Hz,  $\text{C}^3$ ); 119,7 (dd,  $^3J = 16,5$  Hz,  $^4J = 7,2$  Hz,  $\text{C}^2$ ); 117,8 ( $\text{C}^6$ ); 115,1 ( $\text{C}^7$ ); 92,8 ( $\text{C}^4$ ); 89,1 ( $\text{C}^5$ ); 71,1 ( $\text{C}^9$ ); 39,4 ( $\text{C}^{10}$ ); 30,5 ( $\text{C}^{11}$ ); 29,0 ( $\text{C}^{12}$ ); 23,8 ( $\text{C}^{15}$ ); 23,0 ( $\text{C}^{13}$ ); 14,0 ( $\text{C}^{14}$ ); 11,1 ( $\text{C}^{16}$ )

### 8.15. 6,6'-(1,2-phenylenbis(oxy))dihexan-1-ol

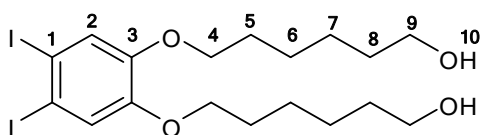


Es werden 25,00 g (227,1 mmol) Catechol 13, 74,40 g (545,0 mmol) 6-Chlorhexanol 32 und 21,80 g (545,0 mmol) Natriumhydroxid in Ethanol (250 mL) gelöst und bei 80°C für 16 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in Chloroform (250 mL) gelöst. Es wird mit 10%-iger Natronlauge (2 x 100 mL) und Wasser (4 x 50 mL) extrahiert und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abtrennen des Trocknungsmittels durch Filtration wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und restliches 6-Chlorhexanol 32 im Hochvakuum abdestilliert. Man erhält 45,73 g 6,6'-(1,2-phenylenbis(oxy))dihexan-1-ol 33 als karamellfarbenen Feststoff (Ausbeute 65%).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6,86 (s, 4H, H<sup>1</sup>, H<sup>2</sup>); 3,97 (t, <sup>3</sup>J = 6,5 Hz, 4H, H<sup>4</sup>); 3,60 (t, <sup>3</sup>J = 6,6 Hz, 4H, H<sup>9</sup>); 2,168 (s, 2H, H<sup>10</sup>); 1,79 (m, 4H, H<sup>5</sup>); 1,55 (m, 4H, H<sup>8</sup>); 1,44 (m, 8H, H<sup>6-7</sup>)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 149,1 (C<sup>3</sup>); 121,0 (C<sup>1</sup>); 114,1 (C<sup>2</sup>); 69,1 (C<sup>4</sup>); 62,7 (C<sup>9</sup>); 32,7 (C<sup>8</sup>); 29,3 (C<sup>5</sup>); 25,9 (C<sup>7</sup>), 25,5 (C<sup>6</sup>)

### 8.16. 6,6'-(4,5-diiod-1,2phenylen)bis(oxy)dihexan-1-ol

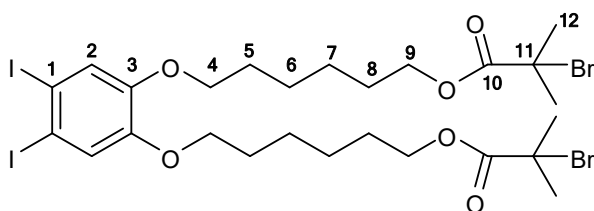


Es werden 26,43 g (116,0 mmol) Periodsäure in Methanol (100mL) gelöst und für 15 Minuten bei RT gerührt, mit 29,44 g (116,0 mmol) Iod versetzt und für weitere 15 Minuten bei RT gerührt. Es werden 44,00 g (141,8 mmol) 6,6'-(1,2-phenylen-bis(oxy))dihexan-1-ol 33 in Methanol (50 mL) gelöst und zugegeben und für 16 Stunden bei 80°C gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf RT abgekühlt und mit gesättigter NaHSO<sub>3</sub>-Lösung (70 mL) versetzt. Nach Extrahieren mit gesättigter NaCl-Lösung (3 x 50 mL) und MTBE (3 x 50 mL) wird die organische Phase über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es werden 74,28 g 6,6'-(4,5-diiod-1,2phenylen)bis(oxy)dihexan-1-ol 34 als orangener Feststoff erhalten (Ausbeute 93%).

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7,23 (s, 2H,  $\text{H}^2$ ); 3,91 (t,  $^3J$  = 6,4 Hz, 4H,  $\text{H}^4$ ); 3,63 (t,  $^3J$  = 6,6 Hz, 4H,  $\text{H}^9$ ); 1,98 (s, 2H,  $\text{H}^{10}$ ); 1,79 (m, 4H,  $\text{H}^5$ ); 1,58 (m, 4H,  $\text{H}^8$ ); 1,44 (m, 8H,  $\text{H}^{6-7}$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 149,8 ( $\text{C}^3$ ); 123,9 ( $\text{C}^2$ ); 96,1 ( $\text{C}^1$ ); 69,3 ( $\text{C}^4$ ); 62,8 ( $\text{C}^9$ ); 32,7 ( $\text{C}^8$ ); 29,1 ( $\text{C}^5$ ); 25,9 ( $\text{C}^6$ ); 25,5 ( $\text{C}^7$ )

### 8.17. 6,6'-(4,5-Diiod-1,2-phenylen)bis(oxy)bis(hexan-6,1-diyl)bis(2-brom-2-methylpropanoat



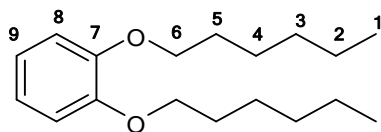
Es werden 20,00 g (35,6 mmol) 6,6'-(4,5-diiod-1,2-phenylen)bis(oxy)dihexan-1-ol 34 und 6,25 mL (6,11 g, 78,3 mmol) Pyridin in THF (80 mL) gelöst. Nach Zugabe von 9,67 mL (17,99 g, 78,3 mmol) Bromisobuttersäurebromid 35 wird 15 Stunden bei 70°C gerührt. Nach Abkühlen auf RT werden 100 mL Wasser zugegeben und mit MTBE (3 x 75 mL) extrahiert. Die organische Phase wird mit 10%-iger Schwefelsäure (2 x 75 mL) und halbgesättigter  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung (2 x 75 mL) extrahiert und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Abtrennen des Trocknungsmittels durch Filtration und Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum erhält man 27,38 g 6,6'-(4,5-Diiod-1,2-phenylen)bis(oxy)bis(hexan-6,1-diyl)bis(2-brom-2-methylpropanoat 31 als rot-braunes Öl (Ausbeute 90 %).

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7,21 (s, 2H,  $\text{H}^2$ ); 4,15 (t,  $^3J$  = 6,6 Hz, 4H,  $\text{H}^9$ ); 3,90 (t,  $^3J$  = 6,5 Hz, 4H,  $\text{H}^4$ ); 1,90 (s, 12H,  $\text{H}^{12}$ ); 1,79 (m, 4H,  $\text{H}^5$ ); 1,68 (m, 4H,  $\text{H}^8$ ); 1,46 (m, 8H,  $\text{H}^{6-7}$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 171,6 ( $\text{C}^{10}$ ), 149,6 ( $\text{C}^3$ ), 123,8 ( $\text{C}^2$ ), 96,1 ( $\text{C}^1$ ), 69,2 ( $\text{C}^4$ ), 65,9 ( $\text{C}^9$ ), 56,0 ( $\text{C}^{11}$ ), 30,9 ( $\text{C}^{12}$ ), 28,9 ( $\text{C}^5$ ), 28,3 ( $\text{C}^8$ ), 25,6 ( $\text{C}^{6-7}$ )



### 8.18. 1,2-Bis(hexyloxy)benzol

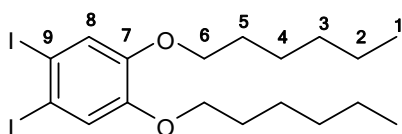


Es wird 40,00 g (0,363 mol) Catechol 13, das zuvor frisch aus Toluol umkristallisiert wurde sowie 61,15 g (1,090 mol) KOH in entgastem DMSO (450 mL) gelöst und eine Stunde unter Argon bei RT gerührt. Unter Eiskühlung werden 150 mL (0,909 mol) Bromhexan 38 zugetropft und für 16 Stunden bei RT gerührt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird auf Wasser (100 mL) gegossen. Die wässrige Phase wird mit MTBE (4 x 75 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung (4 x 50 mL) gewaschen und anschließend über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abtrennen des Trocknungsmittels durch Filtration wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene braune Rohprodukt wird im Vakuum destilliert. Man erhält 89,44g (0,321mol) 1,2-Bis(hexyloxy)benzol 39 als gelbliches Öl (Ausbeute 88%).

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6,87 (m, 4H, H<sup>8-9</sup>); 3,97 (t, <sup>3</sup>J = 10 Hz, 4H, H<sup>6</sup>); 1,76 (m, 4H, H<sup>5</sup>); 1,46 (m, 4H, H<sup>4</sup>); 1,33 (m, 8H, H<sup>2-3</sup>); 0,89 (t, <sup>3</sup>J = 7,5 Hz, 6H, H<sup>1</sup>)

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 149,3 (C<sup>7</sup>); 121,0 (C<sup>8</sup>); 114,2 (C<sup>9</sup>); 69,3 (C<sup>6</sup>); 31,6 (C<sup>3</sup>); 29,3 (C<sup>5</sup>); 25,7 (C<sup>4</sup>); 22,6 (C<sup>2</sup>); 14,0 (C<sup>1</sup>)

### 8.19. 1,2-Bis(hexyloxy)-4,5-diiodbenzol



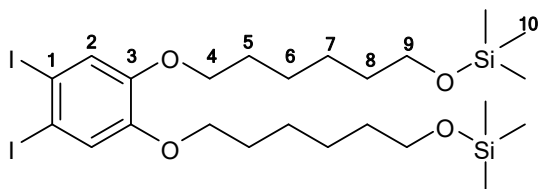
Es werden 39,30 g (172,4 mmol) Periodsäure in Methanol (140mL) gelöst und für 15 Minuten bei RT gerührt, mit 43,75 g (172,4 mmol) Iod versetzt und für weitere 15 Minuten bei RT gerührt. Zu der Reaktionsmischung werden 60,06 g (215,7 mmol) 1,2-Bis(hexyloxy)benzol 39 gegeben und für 38 Stunden bei 80°C unter Rückfluss gerührt. Das Gemisch wird auf eine gesättigte NaHSO<sub>3</sub>-Lösung (100 mL) gegossen und mit MTBE (150 mL) versetzt. Die resultierenden Phasen werden voneinander getrennt, die wässrige wird mit MTBE (4 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zunächst mit einer gesättigten NaHSO<sub>3</sub>-Lösung (4 x 50 mL), anschließend mit einer gesättigten NaCl-Lösung (3 x 50 mL) gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abtrennen des Trocknungsmittels durch Filtration werden die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man

erhält 102,02 g 1,2-Bis(hexyloxy)-4,5-diiodbenzol 40 als bräunliches Öl (Ausbeute 89,2%).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7,23 (s, 2H,  $\text{H}^8$ ); 3,90 (t,  $^3J$  = 6,7 Hz, 4H,  $\text{H}^6$ ); 1,76 (m, 4H,  $\text{H}^5$ ); 1,43 (m, 4H,  $\text{H}^4$ ); 1,31 (m, 8H,  $\text{H}^{2-3}$ ); 0,88 (t,  $^3J$  = 7,1 Hz, 6H,  $\text{H}^1$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 149,8 ( $\text{C}^7$ ); 123,9 ( $\text{C}^8$ ); 96,0 ( $\text{C}^9$ ); 69,5 ( $\text{C}^6$ ); 31,5 ( $\text{C}^3$ ); 29,0 ( $\text{C}^5$ ); 25,6 ( $\text{C}^4$ ); 22,6 ( $\text{C}^2$ ); 14,0 ( $\text{C}^1$ )

#### 8.20. (6,6'-(4,5-diiod-1,2-phenylen)bis(oxy)bis(hexan-6,1-diyl))bis(oxy)bis(trimethylsilan)

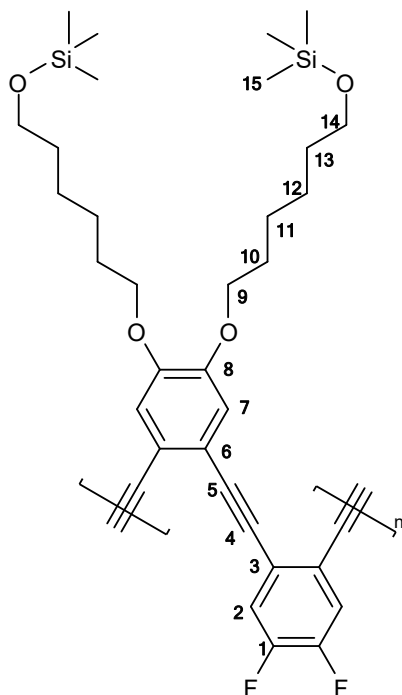


Es werden 6,50 g (11,6mmol) 6,6'-(4,5-diiod-1,2phenylen)bis(oxy)dihexan-1-ol 34 und 6,5 mL (4,68 g, 46,3 mmol) Triethylamin in Dichlormethan (200 mL) gelöst. Die Reaktionsmischung wird im Eisbad gerührt. Über 30 Minuten werden 4,4 mL (3,75 g, 34,7 mmol) Trimethylsilylchlorid zugetropft. Es wird 1,5 Stunden bei RT gerührt. Die erhaltene Reaktionsmischung wird mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (2 x 50 mL) und gesättigter Kochsalzlösung (2 x 50 mL) extrahiert und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Abtrennen des Trocknungsmittels durch Filtration werden das Lösungsmittel und die überschüssige Base im Vakuum entfernt. Man erhält 6,69 g (6,6'-(4,5-diiod-1,2-phenylen)bis(oxy)bis(hexan-6,1-diyl))bis(oxy)bis(trimethylsilan) 38 als gelb-liches Öl (Ausbeute 91 %).

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7,21 (s, 2H,  $\text{H}^2$ ); 3,88 (t,  $^3J$  = 6,7 Hz, 4H,  $\text{H}^4$ ); 3,55 (t,  $^3J$  = 6,7 Hz, 4H,  $\text{H}^9$ ); 1,76 (m, 4H,  $\text{H}^5$ ); 1,51 (m, 4H,  $\text{H}^8$ ); 1,39 (m, 8H,  $\text{H}^{6-7}$ ); 0,08 (s, 18H,  $\text{H}^{10}$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 149,6 ( $\text{C}^3$ ); 123,7 ( $\text{C}^2$ ); 95,9 ( $\text{C}^1$ ); 69,4 ( $\text{C}^4$ ); 62,5 ( $\text{C}^9$ ); 32,5 ( $\text{C}^8$ ); 29,0 ( $\text{C}^5$ ); 25,7 ( $\text{C}^6$ ); 25,5 ( $\text{C}^7$ ); 0,5 ( $\text{C}^{10}$ )

## 8.21. Di-fluor-di-6-(trimethylsilyloxy)-hexyloxy-POPE



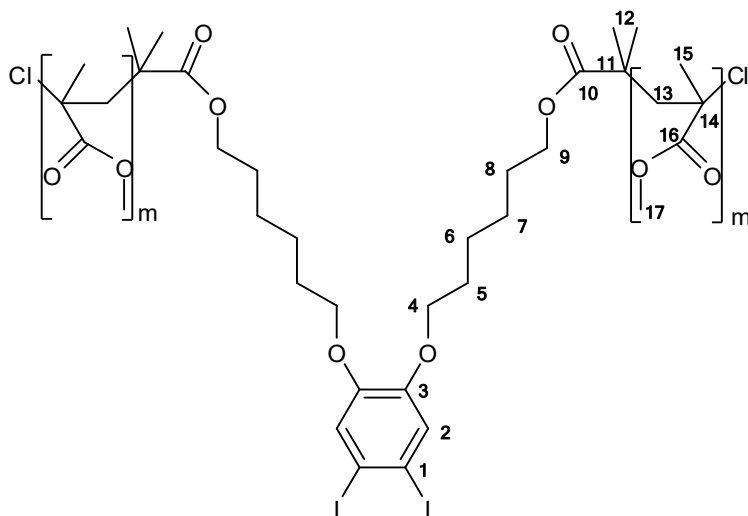
Es werden 2,5217 g (3,98 mmol) (6,6'-(4,5-diiod-1,2-phenylen)bis(oxy)bis(hexan-6,1-diyl))bis(oxy)bis(trimethylsilan) 38, 644,8 mg (3,98 mmol) 4,5-Diethinyl-1,2-difluorbenzol 28, 56,6 mg (0,049 mmol)  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  und 18,7 mg (0,098 mmol)  $\text{CuI}$  unter Schlenkbedingungen eingewogen. Nach Zugabe von Diisopropylamin (150 mL) wurde über Nacht bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und mit THF gewaschen. Das eingeeengte Filtrat wird über Kieselgel mit *n*-Hexan:Ethylacetat/4:1 filtriert. Entfernen der Lösungsmittel ergibt 2,1341 g Di-fluor-di-6-(trimethylsilyloxy)-hexyloxy-POPE 39 als filmbildenden braunen Feststoff.

Gelpermeationschromatographische Untersuchungen gegen Polystyrol als internen Standard ergab ein zahlenmittleres Molekulargewicht von  $M_n = 6668 \text{ g/mol}$  was einem zahlenmittleren Polymerisationsgrad von  $P_n = 10,9$  entspricht.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6,88$  (m, 2H,  $\text{H}^2$ ); 6,66 (s, 2H,  $\text{H}^7$ ); 3,74 (m, 4H,  $\text{H}^9$ ); 3,54 (m, 4H,  $\text{H}^{14}$ ); 1,71 (m, 4H,  $\text{H}^{10}$ ); 1,51 (m, 4H,  $\text{H}^{13}$ ); 1,36 (m, 8H,  $\text{H}^{11\&12}$ ); 0,08 (s, 18H,  $\text{H}^{15}$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 149,2$  (dd,  $^3J = 254,1 \text{ Hz}$ ,  $^4J = 15,2 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}^1$ ); 149,0 ( $\text{C}^8$ ); 122,8 ( $\text{C}^3$ ); 119,8 ( $\text{C}^2$ ); 118,1 ( $\text{C}^6$ ); 115,5 ( $\text{C}^7$ ); 92,7 ( $\text{C}^4$ ); 89,1 ( $\text{C}^5$ ); 68,8 ( $\text{C}^9$ ); 62,5 ( $\text{C}^{14}$ ); 32,7 ( $\text{C}^{13}$ ); 29,2 ( $\text{C}^{10}$ ); 25,8 ( $\text{C}^{11}$ ); 25,7 ( $\text{C}^{12}$ ); -0,5 ( $\text{C}^{15}$ )

## 8.22. Makromonomer 41

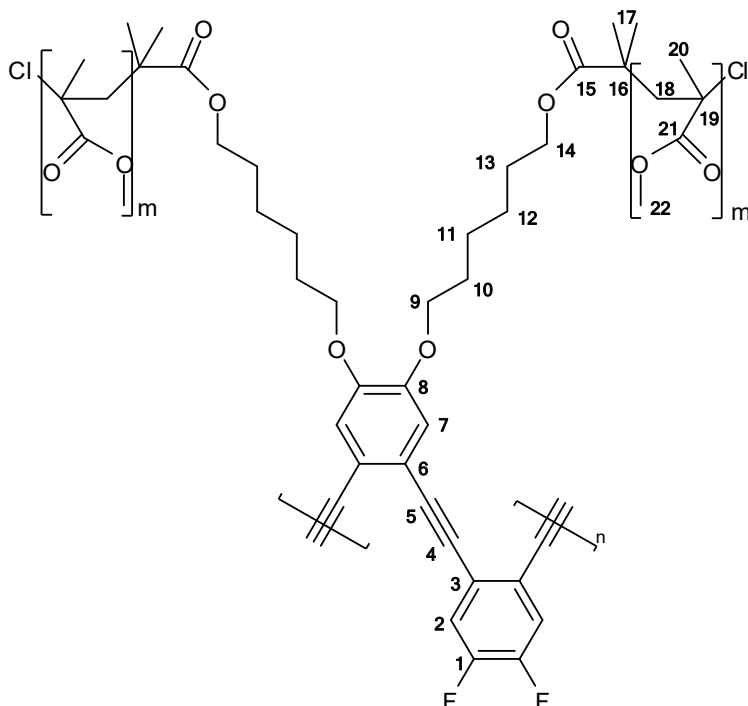


Es werden 209,3 mg (2,33 mmol) CuCl in entgastem Anisol (450 mL) dispergiert und anschließend 485,5  $\mu$ L (402,9 mg, 2,33 mmol) PMDETA hinzugefügt. Es wird gerührt, bis sich das CuCl vollständig gelöst hat. Danach werden 25,0 mL (23,28 g, 232,5 mmol) entstabilisiertes MMA zugegeben. Es wird 1,00 g (1,16 mmol) 6,6'-(4,5-Diod-1,2-phenylen)bis(oxy)bis(hexan-6,1-diyl)bis(2-brom-2-methylpropanoat 31 in Ani-sol (20 mL) gelöst und in die Reaktionsmischung überkanüliert. Der dafür verwendete Kolben sowie die Kanüle werden mehrfach mit Anisol (insgesamt 40 mL) gespült. Der Reaktionskolben wird in ein vorgeheiztes Ölbad gehängt, für 10 Minuten bei 80°C gerührt und zum Stoppen der Reaktion im Eisbad gekühlt. Die Reaktionsmischung wird mit THF über Aluminiumoxid filtriert. Dem Filtrat wird eine Spatelspitze Hydrochinon zugefügt und die Lösungsmittel sowie überschüssiges MMA im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in THF aufgenommen und über Aluminiumoxid filtriert. Das Filtrat wird eingengt und zweimal aus *n*-Hexan gefällt. Man erhält 1,36 g des Makromonomers 41 als leicht braunen Feststoff. Gelpermeationschromatographische Untersuchungen gegen Polystyrol als internen Standard ergab ein zahlenmittleres Molekulargewicht von  $M_n = 2712$  g/mol

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,30$  (s,  $\text{H}^2$ ); 4,01 (m,  $\text{H}^9$ ); 3,93 (m,  $\text{H}^4$ ); 3,60 (s,  $\text{H}^{17}$ ); 3,16 - 1,73 (m,  $\text{H}^{13}$ ); 1,81 (m,  $\text{H}^5$ ); 1,67 (m,  $\text{H}^8$ ); 1,47 (m,  $\text{H}^{6\&7}$ ); 1,21 - 0,80 (m,  $\text{H}^{15}$ ); 1,12 (s,  $\text{H}^{12}$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 178,7 - 175,6$  ( $\text{C}^{16}$ ); 177,7 ( $\text{C}^{10}$ ); 149,7 ( $\text{C}^3$ ); 123,7 ( $\text{C}^2$ ); 95,8 ( $\text{C}^1$ ); 69,3 ( $\text{C}^4$ ); 64,3 ( $\text{C}^9$ ); 54,4 - 52,2 ( $\text{C}^{13}$ ); 51,6 ( $\text{C}^{17}$ ); 44,9 - 44,4 ( $\text{C}^{14}$ ); 44,8 ( $\text{C}^{11}$ ); 29,8 ( $\text{C}^{12}$ ); 29,0 ( $\text{C}^5$ ); 28,3 ( $\text{C}^8$ ); 25,6 ( $\text{C}^6$ ); 25,5 ( $\text{C}^7$ ); 21,2 - 16,3 ( $\text{C}^{15}$ )

### 8.23. Di-fluor-di-6-(OMMAoxy)-hexyloxy-POPE



Es werden 1,0000 g (0,37 mmol) Makromonomer 41, 59,8 mg (0,37 mmol) 4,5-Diethinyl-1,2-difluorbenzol 28, 16,3 mg (0,0074 mmol)  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  und 5,4 mg (0,0148 mmol)  $\text{CuI}$  unter Schlenkbedingungen eingewogen. Nach Zugabe von THF (50 mL) und Diisopropylamin (50 mL) wurde für 16 Stunden bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit THF über Aluminiumoxid filtriert. Dem Filtrat werden 15,2 mg (0,074 mmol) *N,N*-Diethyl-phenylazothioformamid zugegeben und eine Stunde bei RT gerührt. Nach Einengen der Lösung im Vakuum und 2-maligen Fällen aus *n*-Hexan sowie Entfernen der Lösungsmittel erhält man 750 mg Di-fluor-di-6-(OMMAoxy)-hexyloxy-POPE 2 als filmbildenden braunen Feststoff.

Gelpermeationschromatographische Untersuchungen gegen Polystyrol als internen Standard ergab ein zahlenmittleres Molekulargewicht von  $M_n = 7951 \text{ g/mol}$  was einem zahlenmittleren Polymerisationsgrad von  $P_n = 3$  entspricht.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,06$  (m,  $\text{H}^2$ ); 6,82 (s,  $\text{H}^7$ ); 3,96 (m,  $\text{H}^{14}$ ); 3,87 (m,  $\text{H}^9$ ); 3,53 (s,  $\text{H}^{22}$ ); 1,96 - 1,70 (m,  $\text{H}^{18}$ ); 1,78 (m,  $\text{H}^{10}$ ); 1,59 (m,  $\text{H}^{13}$ ); 1,42 (m,  $\text{H}^{11\&12}$ ); 1,18 (s,  $\text{H}^{17}$ ); 1,18-0,77 (m,  $\text{H}^{20}$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 178,7 - 175,6$  ( $\text{C}^{21}$ ); 177,7 ( $\text{C}^{15}$ ); 15,2 - 147,3 ( $\text{C}^1$ ); 149,6 ( $\text{C}^8$ ); 122,7 ( $\text{C}^3$ ); 121,7 - 119,3 ( $\text{C}^2$ ); 118,9 ( $\text{C}^6$ ); 115,8 ( $\text{C}^7$ ); 92,8 ( $\text{C}^4$ ); 89,2 ( $\text{C}^5$ ); 69,2 ( $\text{C}^9$ ); 64,4 ( $\text{C}^{14}$ ); 54,4 - 52,2 ( $\text{C}^{18}$ ); 51,7 ( $\text{C}^{22}$ ); 44,9 - 44,4 ( $\text{C}^{19}$ ); 44,8 ( $\text{C}^{16}$ ); 29,7 ( $\text{C}^{17}$ ); 29,0 ( $\text{C}^{10}$ ); 28,4 ( $\text{C}^{13}$ ); 25,6 ( $\text{C}^{11}$ ); 25,5 ( $\text{C}^{12}$ ); 21,2 - 16,3 ( $\text{C}^{20}$ )

---

## Abkürzungsverzeichnis

---

$\alpha, \beta, \gamma$	Molekulare Hyperpolarisierbarkeiten
$\Delta G_{Mix}$	Freie Mischungsenthalpie
$\Delta H_{Mix}$	Mischungsenthalpie,
$\Delta S_{Mix}$	Mischungsentropie
$c$	Stoffmengenkonzentration
$d$	Schichtdicke
$\varepsilon$	Molarer Extinktionskoeffizient
$\varepsilon_{AA}, \varepsilon_{BB}, \varepsilon_{AB}$	Wechselwirkungsenergie zwischen A & A, B & B bzw. A & B
$\omega$	Frequenz
$\phi_A, \phi_B$	Volumenbruch der Komponente A bzw. B
$\chi^{(n)}$	Suszeptibilität $n$ -ter Ordnung
$\chi_{AB}$	FLORY-HUGGINS-Wechselwirkungsparameter
AIBN	Azo-bis-(isobutyronitril)
APT	Attached Proton Test
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DFWM	degenerate four wave mixing
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	differential scanning calorimetry
$E$	Elektrisches Feld
$E$	Extinktion (ausschließlich Kapitel 5.3.2)
EFISH	electric field induced second-harmonic generation
GPC	Gelpermeationschromatographie
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HRS	hyper-raylight scattering

---

HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
$I$	Lichtstärke den austretenden Lichts
$I_0$	Lichtstärke des einstrahlenden Lichts
$J$	Kopplungskonstante
$k_a$	Geschwindigkeitskonstante Aktivierung
$k_B$	BOLTZMANN-Konstante ( $1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K)
$k_d$	Geschwindigkeitskonstante Desaktivierung
$k_p$	Geschwindigkeitskonstante Wachstum
$k_t$	Geschwindigkeitskonstante Abbruch
LM	Lösungsmittel
$n_A, n_B$	Stoffmengen der Komponente A bzw. B
$N_A, N_B$	Polymerisationsgrade der Komponenten A bzw. B
Nd:YAG-Laser	Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser
NLO	nichtlineare Optik, nichtlinear optisch
NMP	Nitroxide-mediated Polymerization
NMR	nucleus magnetic resonance, kernmagnetische Resonanz
MTBE	<i>tert</i> -Butylmethylether
OMMA	Oligomethylmethacrylat
OOPE	Oligo-( <i>o</i> -phenylenethinylen)
$p$	Umsatz
$P$	Polarisation
$P_n$	Zahlenmittlerer Polymerisationsgrad
PC	Polycarbonat
PDI	Polydispersitätsindex
PMDETA	<i>N,N,N',N'',N'''</i> -Pentamethyldiethylentriamin
PMMA	Polymethylmethacrylat
$r$	Stöchiometriefaktor

---

---

R	Allgemeine Gaskonstante (8,312 J/molK)
RAFT	reversible addition-fragmentation chain transfer
SHG	second harmonic generation
T	Temperatur
<i>T</i>	Transmission (ausschließlich in Kapitel 5.3.2)
T <sub>G</sub>	Glastemperatur
<i>t</i> -BuLi	<i>tert</i> -Butyllithium
THF	Tetrahydrofuran
THG	third harmonic generation
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
TMS	Trimethylsilyl
UV	ultraviolett
VIS	visible, sichtbar
x	Molenbruch
Z	Anzahl benachbarter anderer Segmente



---

## Literaturverzeichnis

---

- <sup>1</sup> K.-D. Langer, *Spektrum d. Wissenschaft*, **1996**, 7, 110 – 112
- <sup>2</sup> R. Diehl, *Spektrum d. Wissenschaft*, **1996**, 7, 102- 106
- <sup>3</sup> H. S. Hinton, B. Soffer, F. A. P. Tooley, K. Yukimatsu, *Appl. Opt.*, **1994**, 33, 1335-1336
- <sup>4</sup> N. Grote, *Spektrum d. Wissensch.*, **1996**, 7, 107-109
- <sup>5</sup> P. N. Prasad, D. J. Williams, *Introduction to nonlinearoptical effects in molecules and polymers*, **1991**, Wiley Interscience.
- <sup>6</sup> P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, 7, 118
- <sup>7</sup> L. R. Dalton, W. H. Steier, B. H. Robinson, C. Zhang, A. Ren, S. Garner, A. Chen, T. Londergan, L. Irwin, B. Carlson, L. Fifield, G. Phelan, C. Kincaid, J. Amend, A. Jen, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 1905-1920
- <sup>8</sup> A. Donval, E. Toussaere, R. Hierle, J. Zyss, *J. Appl. Phys.*, **2000**, 87, 3258-3262
- <sup>9</sup> L. Dalton, A. Harper, A. Ren, F. Wang, G. Todorova, J. Cheng, C. Zhang, M. Lee, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1999**, 35, 8-33
- <sup>10</sup> L. Dalton, *Advances in Polymer Science*, **2002**, Volume 158/2002, 1-86
- <sup>11</sup> R. L. Q. Li, H. Tang, G. Cao, R. T. Chen, *Appl. Opt.*, **1997**, 36, 4269-4272
- <sup>12</sup> A. Nahata, A. S. Weling, T. F. Heinz, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 69, 2321-2323
- <sup>13</sup> A. Nahata, T. F. Heinz, *Opt. Lett.*, **1998**, 23, 867-869
- <sup>14</sup> J. I. Thackara, J. C. Chon, G. C. Bjorklund, W. Volksen, D. M. Burland, *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, 67, 3874-3876
- <sup>15</sup> L. R. Dalton, A. W. Harper, B. Wu, R. Ghosn, J. Laquindanum, Z. Liang, A. Hubbel, C. Xu, *Adv. Mater.*, **1995**, 7, 519-540
- <sup>16</sup> D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 637-651
- <sup>17</sup> B. F. Levine, C. G. Bethea, *J. Chem. Phys.*, **1975**, 63, 2666-2682
- <sup>18</sup> P. N. Prasad, D. J. Williams, *Introduction to nonlinearoptical effects in molecules and polymers*, **1991**, Wiley Interscience S. 18

- 
- <sup>19</sup> S. K. Kurtz, T.T. Perry, *J. Appl. Phys.*, **1968**, 39, 3798-3813
- <sup>20</sup> N. J. Long, *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 37-56; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 21-38
- <sup>21</sup> K. Clays, A. Persoons, *Phys. Rev. Lett.*, **1991**, 66, 2980-2983
- <sup>22</sup> F. Kajzar, J. Messier, *Phys. Rev. A*, **1985**, 32, 2352-2363
- <sup>23</sup> R. W. Hellwarth, *Prog. Quantum Electron.*, **1979**, 5, 1-68
- <sup>24</sup> R. C. Miller, *Appl. Phys. Lett.*, **1964**, 5, 17-19
- <sup>25</sup> R.C. Miller, D. A. Kleinman, A. Savage, *Phys. Rev. Lett.*, **1963**, 11, 146-149
- <sup>26</sup> G. F. Lipscomb, A. F. Garito, R. S. Narang, *J. Chem. Phys.*, **1981**, 75, 1509-1516
- <sup>27</sup> J.-C. Baumert, R. J. Twieg, G. C. Bjorklund, J. A. Logan, C. W. Dirk, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51, 1484-1486
- <sup>28</sup> C. Dehu, F. Meyers, J. L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 6198-6206
- <sup>29</sup> J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.*, **1977**, 66, 2664-2668
- <sup>30</sup> J. L. Oudar, *J. Chem. Phys.*, **1977**, 67, 446-457
- <sup>31</sup> H. Meier, *Angew. Chem.*, **2005**, 117, 2536-2561; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 2482-2506
- <sup>32</sup> M. O. Senge, M. Fazekas, E. G. A. Notaras, W. J. Blau, M. Zawadzka, O. B. Locos, E. M. N. Mhuircheartaigh, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 2737-2774
- <sup>33</sup> D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 195-242
- <sup>34</sup> G. R. Meredith, J. G. VanDusen, D. J. Williams, *Macromolecules*, **1982**, 15, 1385-1389
- <sup>35</sup> K.D. Singer, J.E. Sohn, S. J. Lalama, *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, 49, 248-250
- <sup>36</sup> A. Suzuki, Y. Matsuoka, *J. Appl. Phys.*, **1995**, 77, 965-969
- <sup>37</sup> H.L. Hampsch, J. Yang, G. K. Wong, J. M. Torkelson, *Macromolecules*, **1988**, 21, 526-528
- <sup>38</sup> S. Schüssler, R. Richert, H. Bässler, *Macromolecules*, **1994**, 27, 4318-4326
- <sup>39</sup> V. A. Howarth, N. Asai, N. Kishii, I. Fujiwara, *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, 61, 1616-1618
- <sup>40</sup> W. M. K. P. Wijekoon, B. Asgharian, P. N. Prasad, T. Geisler, S. Rosenkilde, *Thin Solid Films*, **1992**, 208, 137-144

- 
- <sup>41</sup> C. Ye, T. J. Marks, Y. Yang, G. K. Wong, *Macromolecules*, **1987**, *20*, 2322-2324
- <sup>42</sup> T. M. Leslie, R. N. Demartino, E. W. Choe, G. Khanarian, D. Haas, G. Nelson, J. B. Stamatoff, D. A. Stuetz, C.-C. Teng, H.-N. Yoon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1987**, *153*, 451-477
- <sup>43</sup> C. Ye, N. Minami, T. J. Marks, J. Yang, G. K. Yang, *Macromolecules*, **1988**, *21*, 2899-2901
- <sup>44</sup> M. A. Firestone, J. Park, N. Minami, M. A. Ratner, T. J. Marks, W. Lin, G. K. Wong, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 2247-2258
- <sup>45</sup> D.-R. Dai, T. J. Marks, J. Yang, P. M. Lundquist, G. K. Wong, *Macromolecules*, **1990**, *23*, 1891-1894
- <sup>46</sup> J. D. Stenger-Smith, J. W. Fischer, R. A. Henry, J. M. Hoover, G. A. Lindsay, L.M. Hayden, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1990**, *11*, 141-144
- <sup>47</sup> W. Köhler, D. R. Robello, P. T. Dao, C. S. Willand, D. J. Williams, *J. Chem. Phys.*, **1990**, *93*, 9157-9166
- <sup>48</sup> P. M. Ranson, Y. Shi, W. H. Steier, C. Xu, B. Wu, L. R. Dalton, *Appl. Phys. Lett.*, **1993**, *62*, 2605-2607
- <sup>49</sup> Y. Jin, S. H. Carr, T. J. Marks, W. Lin, G. K. Wong, *Chem. Mater.*, **1992**, *4*, 963-965
- <sup>50</sup> J. Park, T. J. Marks, J. Yang, G. K. Wong, *Chem. Mater.*, **1990**, *2*, 229-231
- <sup>51</sup> M. Chen, L. Yu, L. R. Dalton, Y. Shi, W. H. Steier, *Macromolecules*, **1991**, *24*, 5421-5428
- <sup>52</sup> C. Xu, B. Wu, O. Todorova, L. R. Dalton, Y. Shi, P. M. Ranson, W. H. Steier, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 5303-5309
- <sup>53</sup> R. H. Grubbs, D. Kratz, *Chem. Ber.*, **1993**, *126*, 149-157
- <sup>54</sup> M. S. Wong, J.-F. Nicoud, *Tetrahedron Letters*, **1994**, *35*, 6113-6116
- <sup>55</sup> L. Dalton, *Advances in Polymer Science*, **2002**, Volume 158/2002, 23
- <sup>56</sup> L. Dalton, *Advances in Polymer Science*, **2002**, Volume 158/2002, 39
- <sup>57</sup> P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **1942**, *10*, 51-61
- <sup>58</sup> M. L. Huggins, *J. Phys. Chem.*, **1942**, *46*, 151-158
- <sup>59</sup> M. L. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.*, **1942**, *64*, 1712-1719
- <sup>60</sup> H.-G. Elias, *Makromoleküle Band 2: Physikalische Strukturen und Eigenschaften*, **2001**, Wiley-VCH Verlag GmbH Weinheim, 316 – 317

- 
- <sup>61</sup> M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmaier, *Makromolekulare Chemie*, **2003**, Birkhäuser Verlag, 188
- <sup>62</sup> H.-G. Elias, *Makromoleküle Band 4 Anwendungen von Polymeren*, **2003**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, 433-436
- <sup>63</sup> I. W. Hamley, *The Physics of Block Copolymers*, **1998**, Oxford Science Publications
- <sup>64</sup> N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513-519
- <sup>65</sup> N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483
- <sup>66</sup> D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3636-3638
- <sup>67</sup> J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504-519; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 508-524
- <sup>68</sup> H. A. Dieck, R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1133-1136
- <sup>69</sup> R. F. Heck, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 146-151
- <sup>70</sup> M. R. Eberhard, Z. Wang, C. M. Jensen, *Chem. Commun.* **2002**, 818-819
- <sup>71</sup> C. Yang, S. P. Nolan, *Organometallics* **2002**, *21*, 1020-1022
- <sup>72</sup> P. Magnus, H. Annoura, J. Harling, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1709-1711
- <sup>73</sup> S. Ito, H. Inabe, N. Morita, K. Ohta, T. Kitamura, K. Imafuku, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1669-1680
- <sup>74</sup> J. S. Yang, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 11864-11873
- <sup>75</sup> L. Cassar, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 253-257
- <sup>76</sup> H. A. Dieck, F. R. Heck, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 259-263
- <sup>77</sup> K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *50*, 4467-4470
- <sup>78</sup> V. Grosshenny, F. M. Romero, R. Ziessel, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1491-1500
- <sup>79</sup> L. S. Hegedus, *Organische Synthese mit Übergangsmetallen*, 1. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1995**, 19
- <sup>80</sup> C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 4. Aufl., Teubner Verlag, Wiesbaden, **2003**, 600
- <sup>81</sup> J. P. Stambuli, M. Bühl, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9346-9347
- <sup>82</sup> K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 46-49

- 
- <sup>83</sup> T. Volatá, J. H. Moon, *Macromolecules*, **2013**, *46*, 1253 – 1259
- <sup>84</sup> J. Han, B. Wang, M. Bender, J. Pfisterer, W. Huang, K. Seehafer, M. Yazdani, V. M. Rotello, C. M. Rotello, U. H. F. Bunz, *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 2723 – 2732
- <sup>85</sup> T. K. Ghopade, A. K. Palai, S. K. Rath, S. K. Sharma, K. Sudarshan, P. K. Pujari, M. Patri, *Sensors Actuators B*, **2017**, *252*, 901 – 911
- <sup>86</sup> J. Han, C. Ma, B. Wang, M. Bender, M. Bojanowski, M Hergert, K. Seehafer, A. Hermann, U. H. F. Bunz, *Chem*, **2017**, *2*, 817 - 824
- <sup>87</sup> L Yan, Y. Zhao, X. Wang, X.-Z. Wang, W.-Y. Wong, Y. Liu, W. Wu, W. Xiao, G. Wang, X. Zhou, W. Zeng, C. Li, X. Wang, H. Wu, *Macromol. Rapid Commun.*, **2012**, *33*, 603 – 609
- <sup>88</sup> T. Mangel, A. Eberhardt, U. Scherf, U. H. F. Bunz, K. Müllen, *Macromol. Rapid Commun.*, **1995**, *16*, 571 – 580
- <sup>89</sup> W. Zhang, F. Tao, K. Meng, Z. Wang, L. Xi, Y. Li, Q. Jiang, *J. Mater. Sci.*, **2011**, *46*, 5363 - 5370
- <sup>90</sup> K. Amin, M. Rahman, M. Naher, T. Islam, F. Ahmad, A. Khan, M. Mizanur, R. Khan, A. Alam, M. Younus, M. K. Biswas, Y Haque, *Synthetic Metals*, **2017**, *232*, 96 – 102
- <sup>91</sup> R. W. Wagner, J. S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9759-9760
- <sup>92</sup> D. L. Pearson, J. S. Schumm, J. M. Tour, *Macromolecules*, **1994**, *27*, 2348-2350
- <sup>93</sup> R. Giesa, *J.M.S.-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **1996**, *36*, 631-670
- <sup>94</sup> U. H. F. Bunz, *Macromol. Rapid Commun.*, **2009**, *30*, 772-805
- <sup>95</sup> B. Tieke, *Makromolekulare Chemie*, 2. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **2005**, 24
- <sup>96</sup> L. Tebben, A. Studer, *Angew. Chem.*, **2011**, *123*, 5138-5174
- <sup>97</sup> J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Kristina, J. Jeffrey, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 5559-5562
- <sup>98</sup> J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 5614–5615
- <sup>99</sup> T. E. Patten, K. Matyjaszewski, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 901-915
- <sup>100</sup> T. Pintauer, K. Matyjaszewski, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, 1087-1097
- <sup>101</sup> A. H. E. Müller, K. Matyjaszewski, *Controlled and Living Polymerization*, **2009**, Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA
- <sup>102</sup> H. Suzuki, A. Kondo, M. Inouye, T. Ogawa, *Synthesis*. **1986**, 121-122
-

- 
- <sup>103</sup> J. Lacour, D. Monchaud, G. Bernardinelli, F. Favarger, *Org. Lett.*, **2001**, 9, 1407-1410
- <sup>104</sup> M. Ballauff, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* **1986**, 7, 407
- <sup>105</sup> D. S. Terekhov, K. J. M. Nolan, C. R. McArthur, C. C. Lenzoff, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 3034-3040
- <sup>106</sup> C. C. Lenzoff, Z. Li, H. Isago, A. M. D'Ascanio, D. S. Terekhov, *J. Porphyrines Pthalocyanines* **1999**, 3, 406-416
- <sup>107</sup> D. Landini, F. Montanari, F. Rolla, *Synthesis*, **1978**, 3, 223-225
- <sup>108</sup> W. Tang, K. Matyjaszewski, *Macromol. Theory Simul.* **2008**, 17, 359-375
- <sup>109</sup> G. Wittmann, Dissertation, **2003**, Darmstadt
- <sup>110</sup> W. Tang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2006**, 39, 4953-4959
- <sup>111</sup> A. J. White F. E. Filisko, *J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed.* **1982**, 20, 525-529